

03 75 9973. 5

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

EPO - DG 1

06.05.2005

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

(109)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1er dépôt

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 540 W / 760699

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>12 JUIN 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207206</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>12 JUIN 2002</b> PAR L'INPI		<b>Réserve à l'INPI</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) SP 21203/MDT OA 02156		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  <b>BREVALEX</b>  3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
Demande de brevet initiale			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  COMPOSITION COSMETIQUE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTURÉE PAR DES POLYMERES SILICONES ET DES ORGANOGÉLATEURS, SOUS FORME RIGIDE.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		14 rue Royale	
Rue			
Code postal et ville		75008 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



1er dépôt

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE	12 JUIN 2002		
LIEU	75 INPI PARIS		
N° D'ENREGISTREMENT	0207206		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		SP 21203/MDT OA 02156	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom	DU BOISBAUDRY		
Prénom	Dominique		
Cabinet ou Société	BREVALEX		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	CPI 95 304		
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone (facultatif)	01 53 83 94 00		
N° de télécopie (facultatif)	01 45 63 83 33		
Adresse électronique (facultatif)	brevets.patents@brevaalex.com		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) DU BOISBAUDRY CPT 95 304		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

COMPOSITION COSMETIQUE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE,  
STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES ET DES  
ORGANOGELEATEURS, SOUS FORME RIGIDE  
DESCRIPTION

5    Domaine technique

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant  
10    une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, gélifiée par un polymère particulier, se présentant notamment sous forme d'un produit coulé de maquillage, en particulier en stick de maquillage comme les rouges à lèvres, dont l'application conduit à un  
15    dépôt brillant et non-migrant.

Une composition cosmétique de soin et/ou de traitement est une composition qui comprend au moins un composé actif pour traiter les rides, pour hydrater la peau et les lèvres, pour protéger la peau, les lèvres  
20    et les phanères des rayons ultra-violets, pour traiter l'acné et/ou pour agir comme auto-bronzant.

L'invention concerne plus particulièrement des compositions cosmétiques et dermatologiques telles que des produits de maquillage, présentant des  
25    propriétés de tenue, de non-transfert et de stabilité.

Etat de la technique antérieure

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase  
30    grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée ; ceci est notamment le cas dans les

compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les fards à paupière, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, ces cires et charges ont  
5 tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières.

Par phase grasse liquide, au sens de la  
10 demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux et contenant une huile siliconée.

15 Par phase grasse liquide structurée, au sens de la demande, on entend que cette phase structurée ne s'écoule pas sous son propre poids.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des  
20 compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières. En effet, une migration importante de  
25 la phase grasse liquide, chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres ou des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à  
30 lèvres ou fards à paupières classiques. Par migration,

on entend un débordement de la composition déposée sur la peau ou les lèvres, en dehors de son tracé initial.

La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de  
5 diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres, mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick de  
10 dureté convenable sont un frein à la brillance du dépôt.

Le document EP-A-1 068 856 [1] décrit des compositions cosmétiques solides, sans cire, comportant une phase grasse liquide structurée par un polymère,  
15 dans lesquelles la phase grasse est principalement une huile non siliconée.

Le document WO-A-01/97758 [2] décrit des compositions cosmétiques à base de résines polyamides comprenant un agent gélifiant choisi parmi les esters  
20 et amides de N-acylaminoacides et leurs mélanges. La composition comprend aussi un solvant de la résine polyamide qui peut être choisi parmi les alcools gras insaturés et saturés, les esters d'acides carboxyliques gras et/ou aromatiques, les alcools et acides éthoxylés  
25 et/ou propoxylés, les silicones, les huiles minérales et les hydrocarbures à chaîne ramifiée ; de préférence, les esters d'acides gras, les alcools gras, les huiles minérales, les hydrocarbures ramifiés et des mélanges de ceux-ci.

30 L'utilisation de phases grasses à base d'huiles siliconées permet à ce jour d'obtenir des

compositions cosmétiques ayant une longue tenue lorsque les huiles sont peu ou pas volatiles, à savoir une bonne tenue notamment de la couleur au cours du temps (non virage, non pâlissement), et des compositions non-transfert lorsque les huiles siliconées sont volatiles, ne se déposant pas sur un support tel qu'un verre, une tasse, un tissu ou une cigarette, placé au contact du film de maquillage.

Actuellement, l'utilisation d'huiles siliconées en cosmétique est limitée par le peu de molécules pouvant gélifier ces milieux et ainsi conduire à des compositions se présentant sous forme solide comme les bâtons de rouge à lèvres ou les fonds de teint coulés par exemple. La mise en oeuvre de compositions cosmétiques dont la phase grasse est majoritairement siliconée conduit dans la plupart des cas à des problèmes de compatibilité avec les ingrédients classiquement utilisés en cosmétique.

Dans les documents US-A-5 874 069 [3], US-A-5 919 441 [4], US-A-6 051 216 [5], WO-A-99/06473 [40], US-A-6 353 076 [41], WO-A-02/17870 [6], et WO-A-02/17871 [7], on a réalisé des compositions cosmétiques telles que des stick ou des gels de déodorant, comprenant une phase huileuse siliconée gélifiée par une cire à base de polysiloxane et polyamide, ou par un polymère contenant des groupes siloxane et des groupes capables d'interactions hydrogène.

Dans WO-A-02/17870 [6], il est envisagé d'ajouter à la composition un autre agent gélifiant mais les quantités ajoutées doivent être faibles, par

exemple inférieures à 0,5% dans le cas de l'acide hydroxystéarique, pour préserver la clarté du produit.

Dans WO-A-02/17871 [7], il est également envisagé d'utiliser un second agent gélifiant avec le polymère siliconé en quantité représentant 0,5 à 2% en poids de la composition, et un système solvant comprenant un composé organique non siliconé, une silicone volatile et éventuellement une autre silicone.

Le document EP-A-1 177 784 [8] illustre une composition de déodorant comprenant une phase liquide contenant par exemple un silicone volatil et éventuellement un silicone non-volatil et/ou un liquide organique hydrophobe non-siliconé, structurée par un composé organique à groupes amido, avec éventuellement un ou plusieurs structurants secondaires, polymères ou non-polymères, en proportions plus faibles. Parmi les structurants secondaires, ce document mentionne les polymères ayant des groupes siloxanes et des groupes à interactions hydrogène sans donner d'exemples ou de résultats sur une composition utilisant ces polymères.

Il convient de remarquer que les documents [6], [7] et [8] concernent des déodorants pour lesquels les problèmes d'exsudation et de migration de la phase grasse liquide chargée de matière colorante dans les rides et ridules, ainsi que de tenue et de non-transfert de la composition ne se posent pas comme dans le cas des produits cosmétiques de maquillage décrits ci-dessus. Par ailleurs, on ne recherche pas de brillance pour les déodorants.

En outre, les stick obtenus par structuration de la phase grasse liquide par uniquement



un ou plusieurs polymères siliconés gélifiants ne  
présentent pas une résistance mécanique suffisante au  
cisaillement, notamment lors de l'application du stick  
sur les lèvres et/ou la peau, conduisant à une rupture  
5 du stick.

#### Exposé de l'invention

L'invention a justement pour objet une  
composition de soin et/ou de maquillage et/ou de  
10 traitement de la peau et/ou des lèvres, permettant de  
remédier aux inconvénients mentionnés précédemment.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé  
que l'utilisation de polymères particuliers associés à  
un ou plusieurs organogélateurs non-polymériques  
15 permettait de structurer, en l'absence ou en présence  
de faibles quantités de cire, les phases grasses  
liquides à base d'huile siliconée, sous forme de  
produit de maquillage ou de soin dont l'application  
conduisait à un film brillant, satiné ou mat selon le  
20 souhait de l'utilisateur et/ou le type de produit  
recherché, non migrant, et de renforcer les propriétés  
de tenue et/ou de non-transfert de ces produits. En  
outre, leur stabilité thermique est améliorée.

Par stable, on entend une composition qui  
25 n'exsude pas à température ambiante (25°C) pendant au  
moins 2 mois, voire jusqu'à 9 mois.

L'association de ces polymères avec un ou  
plusieurs organogélateurs permet d'obtenir des gels, en  
particulier des gels solides, ayant une bonne  
30 résistance mécanique et une rhéologie correcte pour  
permettre un dépôt en quantité suffisante qui n'est pas

collant au toucher, présente une très bonne tenue, ne transfère pas (en particulier lorsqu'on utilise des huiles siliconées volatiles) et ne migre pas dans les rides et ridules.

5 Les effets obtenus grâce à cette association n'apparaissent pas dans les documents concernant des déodorants qui prévoient éventuellement cette association puisque les problèmes résolus par cette association ne se posent pas dans le domaine des  
10 déodorants.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres comme les rouges à lèvres, les crayons à lèvres, les brillants à lèvres, mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de  
15 la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits en stick de protection solaire de la peau, du visage ou des lèvres, ou les baumes à lèvres, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints  
20 coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère, aux produits de nettoyage notamment en stick, et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners, en particulier sous forme de crayon, et les mascaras  
25 notamment pains pour les fibres kératiniques (cils, sourcils, cheveux).

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique de soin et/ou de  
30 maquillage, comprenant une phase grasse liquide

comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un système gélifiant comprenant

a) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à  
5 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 10 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 15 condition qu'au moins un des groupes soit différent d'un groupe ester, et

b) au moins un organogélateur non polymérique, la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.

20 Selon l'invention, on entend par "système gélifiant" un système permettant de rigidifier la composition par formation de liaisons hydrogène.

La composition de l'invention peut se  
25 présenter sous forme de pâte, de solide, de crème plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion simple ou multiple, notamment huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel rigide ou souple à phase continue huileuse. L'émulsion simple ou multiple peut comprendre  
30 une phase continue aqueuse ou huileuse contenant éventuellement des vésicules lipidiques dispersés. En

particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide huileux en particulier anhydre et notamment de stick anhydre. Plus spécialement, elle se  
5 présente sous forme d'un gel rigide translucide ou opaque (selon qu'elle contient des pigments ou non), la phase grasse liquide formant la phase continue. Une composition anhydre comprendra moins de 10% en poids d'eau, par exemple moins de 5% en poids.

10

La structuration de la phase grasse liquide est modulable selon la nature du polymère et de l'organogélateur non polymérique utilisés dans le système gélifiant, et peut être telle que l'on obtienne  
15 une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick, de bonne résistance mécanique. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, ne migrant pas et de bonne tenue, notamment de la couleur dans le temps. La  
20 composition peut contenir un ou plusieurs polymères structurants et un ou plusieurs organogélateurs non polymériques.

Avantageusement, la composition de l'invention est une composition pour les lèvres et  
25 mieux une composition de rouge à lèvres notamment en stick.

#### ***Phase grasse liquide***

Selon l'invention, la phase grasse liquide  
30 comprend au moins une huile siliconée qui peut être une huile volatile, une huile non volatile ou un mélange

d'huile(s) volatile(s) et d'huile(s) non volatile(s). Une huile est un composé non aqueux, non miscible à l'eau.

Selon l'invention, l'huile siliconée  
5 volatile peut être choisie parmi les huiles siliconées linéaires ou cycliques ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et avantageusement supérieur à la température de ramollissement du système gélifiant et/ou une viscosité inférieure à 8 cSt, telles que les  
10 polydiméthyl siloxanes (PDMS) linéaires ou cycliques ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

A titre d'exemple de telles huiles volatiles, on peut citer les composés donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

15 Les huiles siliconées non volatiles peuvent être des polydiméthylsiloxanes, des polyalkylméthylsiloxanes, des diméthicone copolyols, des alkylméthicone copolyols, la cétyldiméthicone, des  
20 silicones à groupes alkylglycéryl éthers, des silicones à groupes amines latéraux et le dilauroyltriméthylol propane siloxysilicate. Les groupements alkyle de ces huiles ont notamment de 2 à 24 atomes de carbone.

Les huiles siliconées non volatiles utilisables dans l'invention peuvent être en  
25 particulier les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils, linéaires, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à  
30 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les

phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les silicones fluorées à groupement(s) pendant(s) ou en  
5 bout de chaîne ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des atomes d'hydrogène est substitué par des atomes de fluor, les diméthiconols et leurs mélanges.

Selon l'invention, la phase grasse liquide  
10 peut comprendre au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.

Au sens de l'invention, une huile volatile siliconée ou non siliconée présente un point éclair de préférence de 40 à 135°C ou pas de point éclair. Les  
15 huiles volatiles présentent à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) une pression de vapeur allant de 0,02 mm à 300 mm de Hg (2,66 Pa à 40 000 Pa) et mieux allant de 0,1 à 90 mm de Hg (13 Pa à 12 000 Pa). Les huiles non volatiles  
20 correspondent alors à une pression de vapeur inférieure à 0,02 mm de Hg (2,66 Pa).

Les huiles siliconées de l'invention ont une viscosité choisie avantageusement dans la gamme allant de 5 à 800 000 cSt à 25°C, de préférence de 10 à  
25 500 000 cSt, et mieux de 10 à 5 000 cSt.

Tableau 1

Composé	point éclair (°C)	viscosité (cSt)
Octyltriméthicone	93	1,2
Hexyltriméthicone	79	1,2
Décaméthyl cyclopentasiloxane (cyclopentasiloxane ou D5)	72	4,2
Octaméthylcyclo tétrasiloxane (cyclotétradiméthyl siloxane ou D4)	55	2,5
Dodécaméthylcyclo hexasiloxane (D6)	93	7
Décaméthyltétrasiloxane (L4)	63	1,7
KF 96 A de Shin Etsu	94	6
PDMS (polydiméthylsiloxane) DC 200 (1,5 cSt) de Dow Corning	56	1,5
PDMS DC 200 (2 cSt) de Dow Corning	87	2
PDMS DC 200 (5 cSt) de Dow Corning	134	5 cSt
PDMS DC 200 (3 cSt) de Dow Corning	102	3 cSt

L'huile siliconée volatile peut aussi être  
 5 choisie dans le groupe des huiles siliconées fluorées  
 telles que les silicones à groupes alkyle et

perfluoralkyle, les silicones à groupes latéraux oxyéthylénés/oxypropylénés (OE/PP) et à groupes perfluorés, les silicones à groupes latéraux perfluorés et à groupes latéraux glycérolés, les  
5 perfluoroalkylméthylphénylsiloxanes, ces huiles ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,02 mm Hg.

Selon l'invention, la phase grasse liquide peut contenir une ou plusieurs huiles non siliconées  
10 volatiles ou non. Les huiles non siliconées volatiles peuvent être choisies dans le groupe des huiles hydrocarbonées et des esters et éthers volatils tels que les hydrocarbures volatils comme l'isododécane et l'isohexadécane, les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, les  
15 néopentanoates d'isohexyle ou d'isodécyle.

L'huile non siliconée volatile peut aussi être choisie parmi les huiles fluorées telles que les perfluoropolyéthers, les perfluoroalcanes comme la perfluorodécaline, les perfluorodamantanes, les  
20 monoesters, diesters et triesters de perfluoroalkylphosphates et les huiles esters fluorés.

A titre d'exemple d'huiles non siliconées volatiles utilisables dans l'invention, on peut citer les composés du tableau 2 qui suit.

25

30



Tableau 2

Composé	Point éclair (°C)
Isododécane	43
Isohexadécane	102
Néopentanoate d'isodécyle	118
n-butyléther de propylène glycol	60
3-éthoxypropionate d'éthyle	58
Acétate de méthyléther de propylène glycol*	46
Isopar L (isoparaffine C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> )	62
Isopar H (isoparaffine C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	56

La phase grasse liquide contient  
5   avantageusement au moins 30% et mieux encore au moins  
40% en poids d'huile(s) siliconée(s) ayant  
avantageusement une viscosité inférieure à 1.000 cSt et  
mieux inférieure à 100 cSt car les polymères siliconés  
utilisés dans l'invention sont plus solubles dans les  
10 huiles siliconées de faible viscosité. Elle peut  
contenir également d'autres huiles ou mélange d'huiles  
non siliconées.

Lorsque la phase grasse comprend une huile  
volatile, celle-ci représente avantageusement de 3 à  
15 89,4% et mieux de 5 à 60%, par exemple de 5 à 10% du  
poids total de la composition.

La phase grasse liquide peut aussi contenir  
d'autres huiles non siliconées, par exemple des huiles  
polaires telles que :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant  
5 être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame,  
10 de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux  
15 vendus par la société Stearines Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

- les huiles ou esters de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide  
20 gras supérieure linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 et mieux de 7 à 19 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 1 à 40 et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, avec  $R_5 + R_6 \geq 10$  comme par exemple l'huile de Purcellin  
25 (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate  
30 d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ou l'octyldodécanol ;
- 5        - les acides gras comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique ; et
- leurs mélanges.

La phase grasse liquide peut encore contenir des huiles apolaires telles que les  
10 hydrocarbures ou fluorocarbures, linéaires ou ramifiés, d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, comme les huiles de paraffine volatiles (telles que les isoparaffines, l'isododécane) ou non volatiles et ses dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène  
15 hydrogéné tel que le parléam, le squalanè, et leurs mélanges.

Généralement, la phase grasse liquide représente de 5 à 99% du poids total de la composition et mieux de 20 à 75%.

20

#### **Particules solides**

Selon l'invention, la composition comprend généralement en outre des particules solides choisies parmi les charges et les pigments. Généralement la  
25 taille moyenne des particules solides est de 10 nm à 50  $\mu$ m, et mieux de 50 nm à 30  $\mu$ m, par exemple de 100 nm à 10  $\mu$ m.

Les charges utilisées dans les compositions cosmétiques ont généralement pour but d'absorber la  
30 sueur et le sébum et/ou d'apporter de la matité. Selon l'invention, elles permettent de plus de structurer la

phase grasse liquide comportant une huile siliconée et de renforcer les propriétés de tenue et/ou de non-transfert de la composition ainsi que la stabilité thermique.

5                    Par pigments, on entend toute particule solide insoluble dans la composition servant à donner et/ou modifier une couleur et/ou un aspect irisé.

                  Ces pigments peuvent à la fois assurer la fonction d'absorption de la sueur et du sébum, et la  
10 fonction de coloration ou de modification d'aspect de la composition, soit du produit cosmétique de maquillage et/ou de soin. Dans l'invention, ils assurent également la structuration de la phase grasse liquide.

15                   Ces charges ou pigments peuvent être soit de nature hydrophobe, soit de nature hydrophile. Lorsque ces charges ou pigments sont des particules hydrophiles, on facilite leur dispersion dans la composition, soit en les enrobant dans un film de  
20 composé hydrophobe, soit en ajoutant un dispersant et en particulier une silicone amphiphile à la composition.

                  Les pigments ou charges hydrophobes peuvent être constitués par des poudres de polymères ou  
25 copolymères hydrophobes. A titre d'exemple de polymères et copolymères hydrophobes utilisés comme charges, on peut citer :

                  1°) les polymères fluorés tels que les poudres de polytétrafluoroéthylène et les poudres de copolymère de  
30 tétrafluoroéthylène et d'oléfine, par exemple d'éthylène ou de propylène ; 2°) les élastomères

silicones, par exemples des poudres de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl® de chez Toshiba) ; 3°) les polyoléfines telles que le polyéthylène ; 4°) les polyméthacrylates d'alkyle, par exemple le polyméthacrylate de méthyle ; 5°) les polyamides (Nylon®) ; 6°) les polystyrènes ; 7°) les polyesters et leurs dérivés ; 8°) les polyacryliques (Polytrap® de chez Dow Corning) ou polyméthacrylate de méthyle ; et 9°) les polyuréthanes, par exemple les poudres d'Hexaméthylène Di-Isocyanate/triméthylol hexalactone.

On peut aussi utiliser des charges hydrophiles traitées en surface de façon à être hydrophobes comme le nitrure de bore, l'amidon, le carbonate de calcium précipité, la silice, le verre, ou une céramique.

Au lieu de poudres, on peut bien entendu utiliser des fibres de nature hydrophobe, en particulier des fibres des polymères et copolymères cités précédemment.

Les particules solides peuvent être aussi constituées par des pigments et/ou des nacres permettant d'obtenir un maquillage couvrant, c'est-à-dire ne laissant pas voir la peau, les lèvres ou les phanères. Ces particules permettent en outre de réduire le toucher collant des compositions.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le

bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50%, de préférence de 0,5 à 40% et mieux de 2 à 30% du poids total de la composition.

Les pigments nacrés (ou nacres) peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Les pigments nacrés peuvent aussi avoir des propriétés gogniochromatiques et se présenter sous forme de cristaux liquides ou plaquettes multicouches. Ils peuvent représenter de 0 à 30% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%.

Lorsque les pigments ou les charges sont hydrophiles, on les enrobe dans un film de composé hydrophobe en vue de les introduire dans la phase grasse liquide de la composition de l'invention.

L'enrobage peut être un enrobage fluoré tel qu'un mono- ou diester perfluoroalkyle d'acide phosphorique, (acide ou sel), un perfluoropolyéther, un perfluoroacide carboxylique ou sulfonique, ou un sel de perfluoroalkyl phosphate de diéthanolamine.

L'enrobage peut être un enrobage à base de silicone fluorée, par exemple un enrobage-greffage par un silane à groupe perfluoroalkyle.

L'enrobage peut aussi être effectué au  
5 moyen de dérivés siliconés, par exemple un enrobage-greffage par des silicones réactives possédant initialement des groupes hydrogénosilanes, un enrobage-greffage par un diorganosilane tel que le diméthylchlorosilane ou par un alkylalcoxysilane, un  
10 enrobage-greffage par un silane à groupe glycydoxypropyle, un enrobage par une silicone polyglycérolée, ou un enrobage par un copolymère acrylique greffé silicone ou silicone-g-polyacrylique.

On peut encore utiliser un enrobage par des  
15 N-acylaminoacides, par exemple la N-lauroyllysine, des enrobages par des acides gras ou sels d'acide gras du type acide stéarique, des enrobages par des lécithines et des enrobages par des huiles esters.

On peut aussi faciliter la dispersion des  
20 particules hydrophiles au moyen d'au moins une silicone amphiphile qui joue le rôle de tensioactif entre les particules hydrophiles et la phase siliconée hydrophobe.

Ces silicones amphiphiles comportent une  
25 partie silicone qui est compatible avec le milieu très siliconé des compositions de l'invention, et une partie hydrophile qui peut être, par exemple, le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols, ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes  
30 comportant au moins deux motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs

oxyéthylénés. Cette partie hydrophile a donc une affinité pour les particules hydrophiles et favorise leur dispersion dans le milieu siliconé.

La silicone amphiphile peut être une huile  
5 sans activité gélifiante. De telles huiles peuvent être constituées par :

- des diméthicone copolyols, comportant éventuellement des groupes phényle,
- des alkylméthicone copolyols,
- 10 - des silicones polyglycérolées, c'est-à-dire des silicones à groupes alkylglycéryl éthers,
- des silicones à groupes latéraux perfluorés et à groupes latéraux glycérolés,
- des silicones à groupes latéraux  
15 polyoxyéthylénés/polyoxypropylénés et à groupes latéraux perfluorés,
- des copolymères à bloc silicone et à bloc hydrophile autre que polyéther, par exemple polyoxazoline ou polyéthylèneimine,
- 20 - des copolymères greffés du type polysaccharides greffés silicone,
- des copolymères à bloc silicone à bloc poly(oxyde d'éthylène/oxyde de propylène).

La silicone amphiphile utilisée dans l'invention  
25 peut être aussi une résine silicone amphiphile au moins partiellement réticulée.

A titre d'exemple de telles résines, on peut citer :

- les résines silicones réticulées à groupes  
30 alkylpolyéther, tels que polyoxyde d'éthylène (POE) et



polyoxyde d'éthylène/polyoxyde de propylène (POE/POP),  
décrites dans US-A-5 412 004 [9], et

- les résines silicones réticulées partiellement  
par des  $\alpha,\omega$ -diènes, possédant à la fois des chaînes  
5 latérales POE/POP hydrophiles et des chaînes latérales  
alkyle hydrophobes telles que celles décrites dans  
EP-A-1 048 686 [10]. Les chaînes latérales hydrophiles  
sont obtenues par réaction avec un POE/POP à une seule  
extrémité vinylique, et les chaînes latérales alkyle  
10 sont formées par réaction avec une  $\alpha$ -oléfine à chaîne  
grasse.

Dans la résine silicone amphiphile, la  
partie silicone est avantageusement formée de  
polydiméthylsiloxane.

15

Polymère siliconé gélifiant

Le ou les polymères structurant ou  
gélifiant de la composition sont solides à la  
température ambiante (25°C) et pression atmosphérique  
20 (760 mm de Hg) et solubles dans la phase grasse liquide  
à une température de 25 à 250°C.

Par polymère, on entend au sens de  
l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de  
répétition, de préférence au moins 3 motifs de  
25 répétition et mieux encore 10 motifs de répétition.

Dans la composition de l'invention, le  
polymère siliconé du système gélifiant, représente  
généralement de 0,5 à 80%, de préférence de 2 à 60% et  
mieux encore de 5 à 40% du poids total de la  
30 composition.

Par ailleurs, le rapport massique polymère du système gélifiant/huile(s) siliconée(s) est de préférence de 0,1 à 50%.

Les polymères utilisés comme agents gélifiants dans la composition de l'invention sont des polymères du type polyorganosiloxane tels que ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069 [3], US-A-5,919,441 [4], US-A-6,051,216 [5] et US-A-5,981,680 [11].

10

Selon l'invention, les polymères utilisés comme agent gélifiant peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

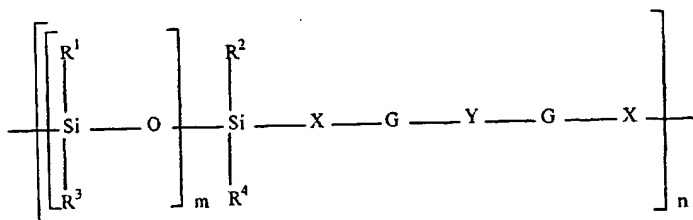
1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère ; et/ou

2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Les polymères auxquels s'applique l'invention, sont des solides qui peuvent être solubilisés au préalable dans un solvant à interactions hydrogène, capable de rompre les interactions hydrogène des polymères comme les alcools inférieurs en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> et notamment l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, avant d'être mis en présence des huiles siliconées selon l'invention. Il est aussi possible d'utiliser ces solvants "rupteurs" d'interactions hydrogène comme

cosolvant. Ces solvants peuvent ensuite être conservés dans la composition ou bien être éliminés par évaporation sélective, bien connue de l'homme de l'art.

Les polymères comportant deux groupes  
5 capables d'établir des interactions hydrogène dans la chaîne du polymère peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule :



(I)

10

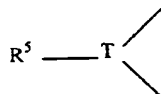
dans laquelle :

- 1) R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
  - les groupes hydrocarbonés, linéaires,  
15 ramifiés ou cycliques, en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
  - 20 - les groupes aryles en C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,
  - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de  
25 soufre et/ou d'azote ;

2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ;

3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, aryle en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et amino alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :



20

dans laquelle

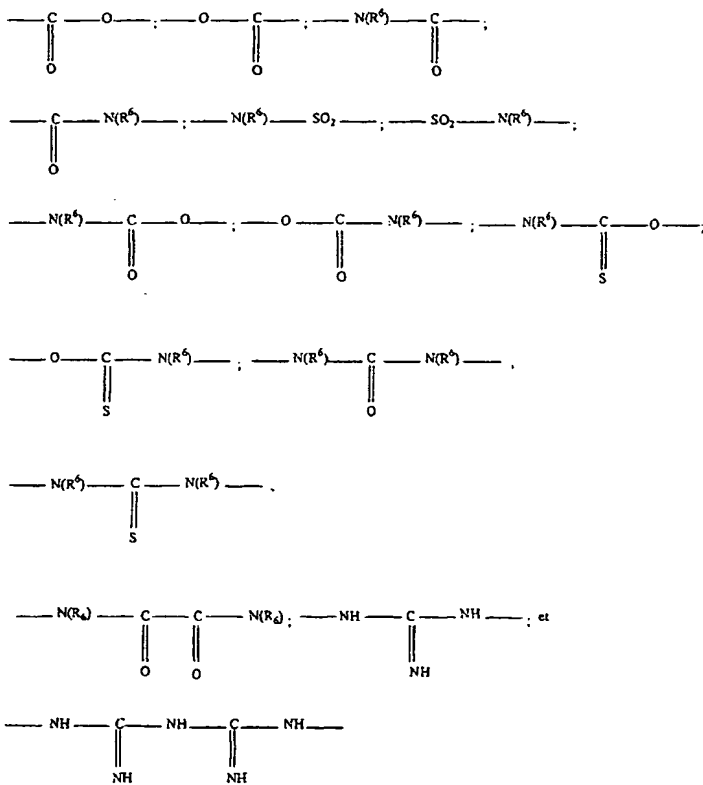
- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>3</sub> à C<sub>24</sub> éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

25

5 - R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

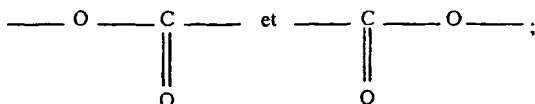
5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :

10



15 où R<sup>6</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, à condition

qu'au moins 50% des  $R^6$  du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :



5

6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

10

Selon l'invention, 80% des  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.

15

Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe

20

choisi parmi :

a) les groupes alkylène linéaires en  $C_1$  à  $C_{20}$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_{10}$ ,

b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en  $C_{30}$  à  $C_{56}$ ,

25

c) les groupes cycloalkylène en  $C_5$ - $C_6$ ,

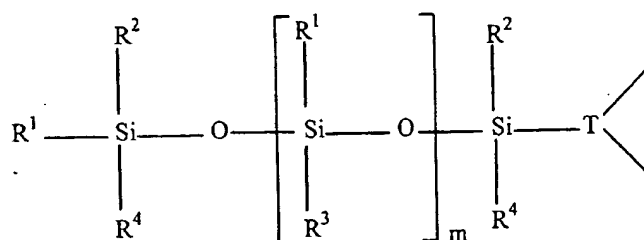
d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ ,

e) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant de 1 à 5 groupes amides,

30

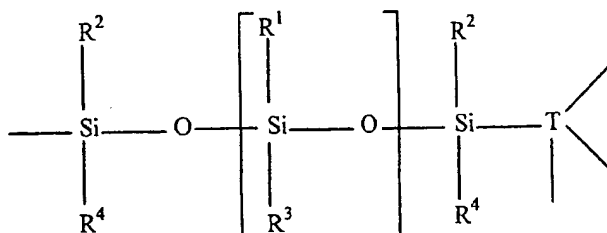
f) les groupes alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et alkylamines en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,

5 g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :

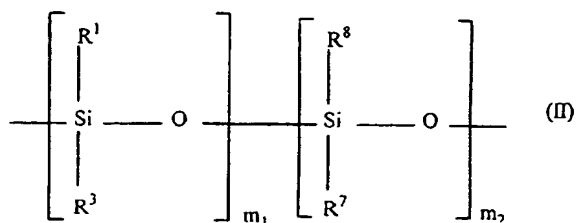


dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, T et m sont tels que  
10 définis ci-dessus, et

h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule :



15 Les polyorganosiloxanes de la seconde famille peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (II) :



dans laquelle

- R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, sont tels que  
5 définis ci-dessus pour la formule (I),

- R<sup>7</sup> représente un groupe tel que défini ci-dessus  
pour R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup>, ou représente le groupe de formule  
-X-G-R<sup>9</sup> dans laquelle X et G sont tels que définis ci-  
dessus pour la formule (I) et R<sup>9</sup> représente un atome  
10 d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire,  
ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>  
comportant éventuellement dans sa chaîne un ou  
plusieurs atomes choisis parmi O, S et N,  
éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de  
15 fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un  
groupe phényle éventuellement substitué par un ou  
plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

- R<sup>8</sup> représente le groupe de formule -X-G-R<sup>9</sup> dans  
laquelle X, G et R<sup>9</sup> sont tels que définis ci-dessus,

20 - m<sub>1</sub> est un nombre entier allant de 1 à 998, et

- m<sub>2</sub> est un nombre entier allant de 2 à 500.

Selon l'invention, le polymère utilisé  
comme agent gélifiant, peut être un homopolymère,  
c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs  
25 identiques, en particulier des motifs de formule (I) ou  
de formule (II).



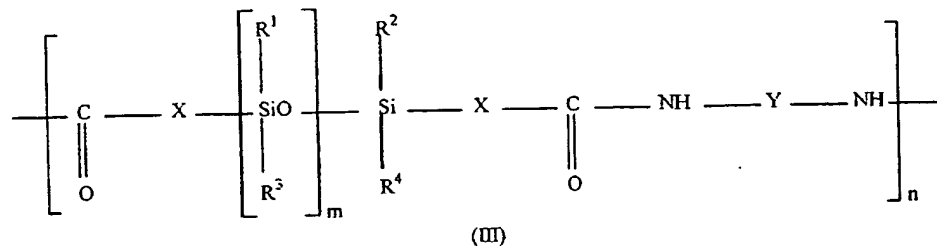
Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polymère constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (I) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des  
5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (II), dans lequel l'un au moins des  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $m_1$  et  $m_2$  est différent dans l'un au moins des motifs.

10 On peut encore utiliser un copolymère comportant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), les motifs de formule (I) et les motifs de formule (II) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.

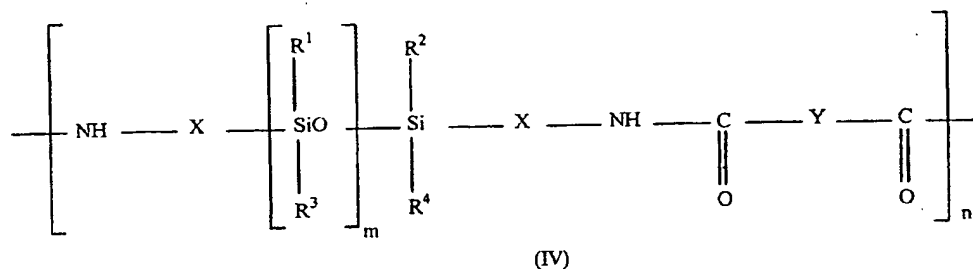
15 Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un copolymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
20 thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons. Ces copolymères peuvent être des copolymères blocs, des copolymères séquencés ou des copolymères greffés.

Selon un premier mode de réalisation de  
25 l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule  $-C(O)NH-$  et  $-HN-C(O)-$ .

Dans ce cas, l'agent gélifiant peut être un polymère comprenant au moins un motif de formule (III)  
30 ou (IV) :



ou

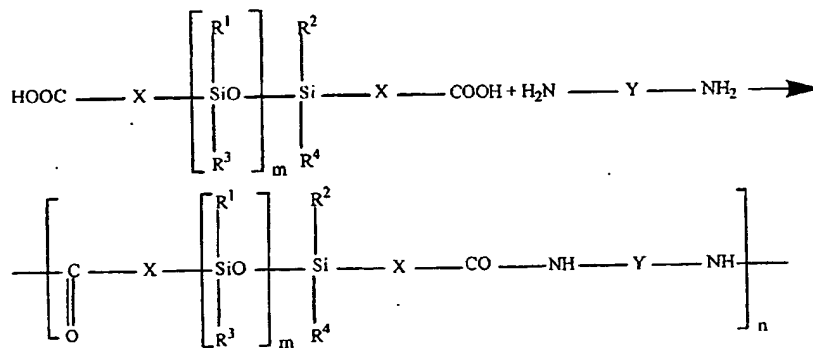


5

dans lesquelles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $m$  et  $n$  sont tels que définis ci-dessus.

Un tel motif peut être obtenu :

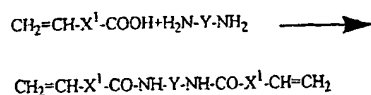
10 - soit par une réaction de condensation entre un silicone à extrémités  $\alpha$ ,  $\omega$ -acides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, selon le schéma réactionnel suivant :



15

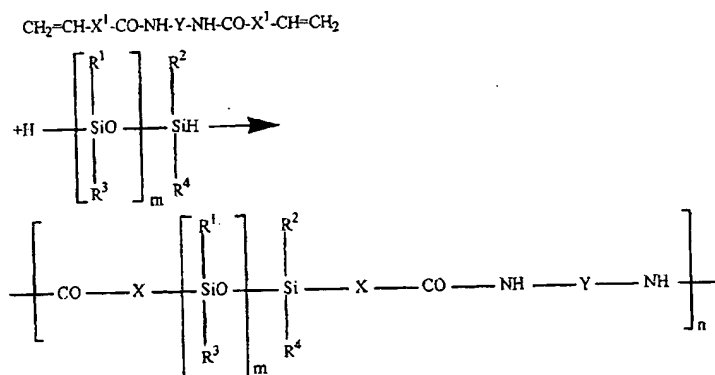
- soit par réaction de deux molécules d'acide carboxylique  $\alpha$ -insaturé avec une diamine selon le schéma réactionnel suivant :

5



suivie de l'addition d'un siloxane sur les insaturations éthyléniques, selon le schéma suivant :

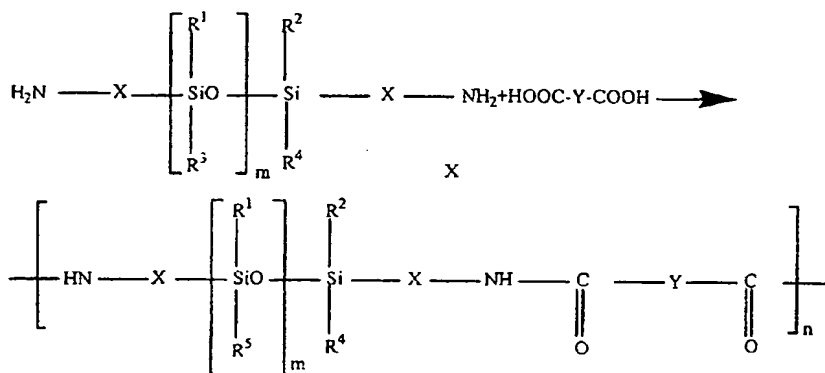
10



dans lesquels  $\text{X}^1-(\text{CH}_2)_2-$  correspond au X défini ci-dessus et Y,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  et m sont tels que

15 définis ci-dessus ;

- soit par réaction d'un silicone à extrémités  $\alpha$ ,  $\omega$ - $\text{NH}_2$  et d'un diacide de formule  $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$  selon le schéma réactionnel suivant :



Dans ces polyamides de formule (III) ou (IV), m est de préférence dans la gamme de 1 à 700, de  
 5 préférence de 15 à 500 et mieux encore de 15 à 45, et n est en particulier dans la gamme de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25,

X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en  
 10 particulier 3 à 10 atomes de carbone, et

- Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en  
 15 particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

Dans les formules (III) et (IV), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des  
 20 éléments suivants :

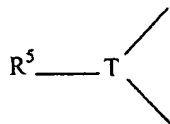
- 1°) 1 à 5 groupes amides, urée ou carbamate,
- 2°) un groupe cycloalkyle en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>, et

3°) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>.

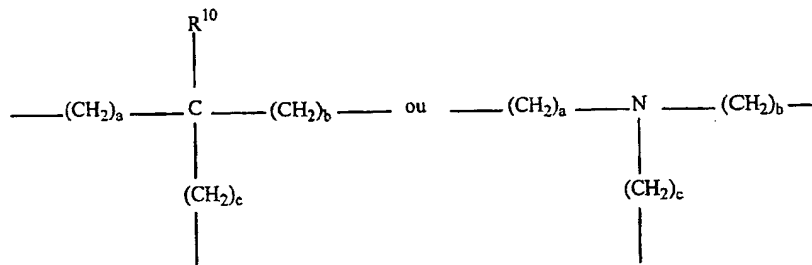
Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>,
- un à trois groupes alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>,
- 10 - un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>,
- un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et
- un groupe aminoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.

Dans ces formules (III) et (IV), Y peut aussi représenter :



où R<sup>5</sup> représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :



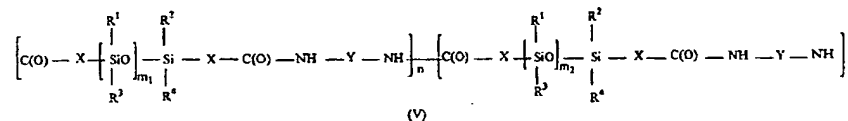
dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R<sup>10</sup> est un atome

d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ .

Dans les formules (III) et (IV),  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$  ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut comprendre des motifs de formule (III) ou (IV) identiques ou différents.

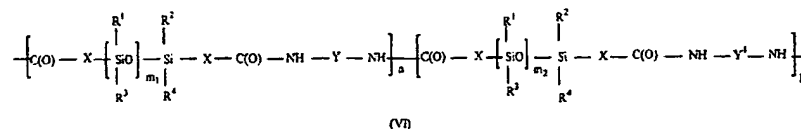
Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule :



dans laquelle  $X$ ,  $Y$ ,  $n$ ,  $R^1$  à  $R^4$  ont les significations données ci-dessus,  $m_1$  et  $m_2$  qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et  $p$  est un nombre entier allant de 2 à 300.

Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des  $Y$

différents. Dans ce cas, le copolymère peut répondre à la formule :

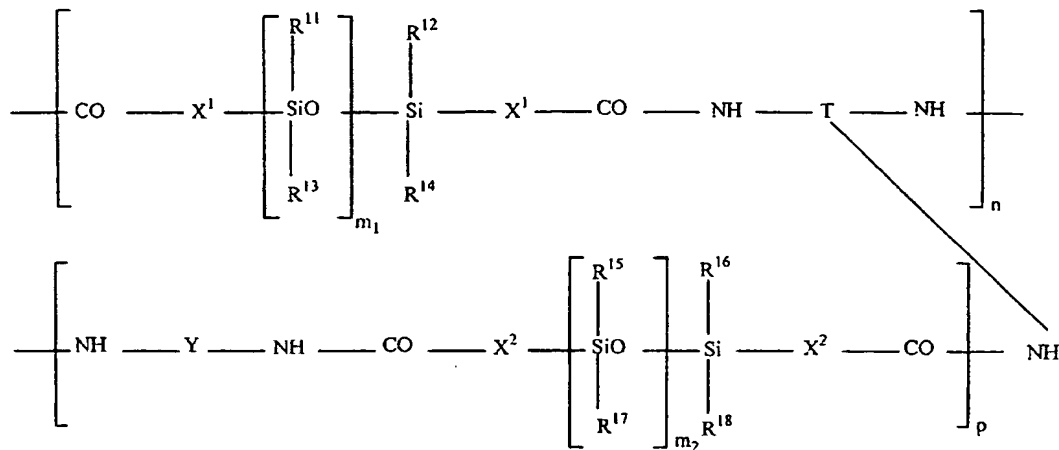


5

dans laquelle  $\text{R}^1$  à  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n$  et  $p$  ont les significations données ci-dessus et  $\text{Y}^1$  est différent de  $\text{Y}$  mais choisi parmi les groupes définis pour  $\text{Y}$ . Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent gélifiant peut être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

Dans ce cas, le copolymère peut comprendre au moins un motif de formule :



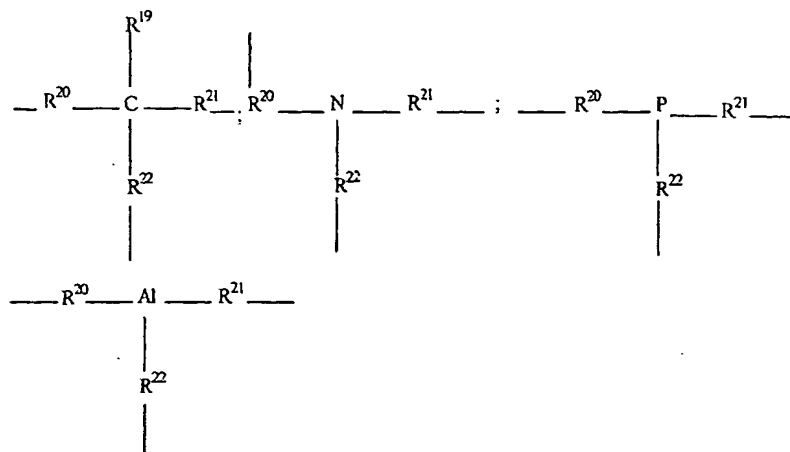
(VII)

dans laquelle  $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  qui sont identiques ou  
 différents, ont la signification donnée pour X dans la  
 5 formule (I), n est tel que défini dans la formule (I),  
 Y et T sont tels que définis dans la formule (I),  $\text{R}^{11}$  à  
 $\text{R}^{18}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les  
 $\text{R}^1$  à  $\text{R}^4$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme  
 allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant  
 10 de 2 à 500.

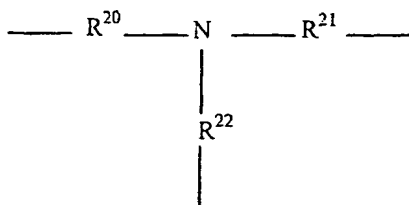
Dans la formule (VII), on préfère que :

- p soit dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de  
 1 à 7,
- $\text{R}^{11}$  à  $\text{R}^{18}$  soient des groupes méthyle,
- 15 - T réponde à l'une des formules suivantes :





dans lesquelles  $\text{R}^{19}$  est un atome d'hydrogène ou un  
 groupe choisi parmi les groupes définis pour  $\text{R}^1$  à  $\text{R}^4$ , et  
 $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$  et  $\text{R}^{22}$  sont indépendamment des groupes alkylène,  
 5 linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la  
 formule :



- 10 en particulier avec  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$  et  $\text{R}^{22}$  représentant  
 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  
 -  $m_1$  et  $m_2$  soient dans la gamme de 15 à 500, et  
 mieux encore de 15 à 45,  
 -  $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  représentent - $(\text{CH}_2)_{10}\text{-}$ , et  
 15 -  $\text{Y}$  représente - $\text{CH}_2\text{-}$ .

Ces polyamides à motif silicone greffé de  
 formule (VII) peuvent être copolymérisés avec des

polyamides-silicones de formule (II) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VII) dans le copolymère peut  
5 aller de 0,5 à 30% en poids.

Selon l'invention, comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes  
10 greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

15 Selon l'invention, les polyamides à base de siloxanes préférés sont :

- les polyamides de formule (III) où  $m$  est de 15 à 50 ;
- les mélanges de deux ou plusieurs polyamides  
20 dans lesquels au moins un polyamide a une valeur de  $m$  dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polyamide a une valeur de  $m$  dans la gamme de 30 à 50 ;
- des polymères de formule (V) avec  $m_1$  choisi dans la gamme de 15 à 50 et  $m_2$  choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à  $m_1$  représentant 1 à  
25 99% en poids du poids total du polyamide et la partie correspondant à  $m_2$  représentant 1 à 99% en poids du poids total du polyamide ;
- des mélanges de polyamide de formule (III)  
30 combinant

1) 80 à 99% en poids d'un polyamide où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et

2) 1 à 20% d'un polyamide où n est dans la gamme de 5 à 500, en particulier de 6 à 100 ;

5 - des polyamides répondant à la formule (VI) où au moins l'un des Y et Y<sup>1</sup> contient au moins un substituant hydroxyle.

- des polyamides de formule (III) synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide ;

10 - des polyamides de formule (III) où X représente  $-(CH_2)_3-$  ou  $-(CH_2)_{10}-$  ; et

- des polyamides de formule (III) où les polyamides sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et

20 l'alcool stéarylique.

Selon l'invention, les extrémités des chaînes du polymère peuvent être terminées par :

- un groupe ester d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub> en introduisant en cours de synthèse un monoalcool en C<sub>1</sub> en C<sub>50</sub>,

25 - un groupe amide d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub> en prenant comme stoppeur un monoacide si la silicone est  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminée, ou une monoamine si la silicone est  $\alpha$ ,  $\omega$ -diacide carboxylique.

30

Selon une variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (III) ou  
5 (IV) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

Des agents gélifiants à base de polyamide contenant des silicones peuvent être produits par  
10 amidation silylique de polyamides à base de dimère d'acide gras. Cette approche implique la réaction de sites acides libres existant sur un polyamide comme sites terminaux, avec des oligosiloxanes-monoamine et/ou des oligosiloxanes-diamines (réaction  
15 d'amidation), ou alternativement avec des oligosiloxanes alcools ou des oligosiloxanes diols (réaction d'estérification). La réaction d'estérification nécessite la présence de catalyseurs acides, comme il est connu dans la technique. Il est  
20 souhaitable que le polyamide ayant des sites acides libres, utilisés pour la réaction d'amidation ou d'estérification, ait un nombre relativement élevé de terminaisons acides (par exemple des polyamides ayant des indices d'acide élevés, par exemple de 15 à 20).

25 Pour l'amidation des sites acides libres des polyamides hydrocarbonés, des siloxanes diamines avec 1 à 300, plus particulièrement 2 à 50, et mieux encore 2, 6, 9, 5, 12, 13,5, 23 ou 31 groupes siloxanes, peuvent être utilisés pour la réaction avec  
30 des polyamides hydrocarbonées à base de dimères d'acide gras. On préfère des siloxanes diamines ayant 13,5

groupes siloxanes et les meilleurs résultats sont obtenus avec la siloxane-diamine ayant 13,5 groupes siloxane et des polyamides contenant des indices élevés de groupes terminaux acides carboxyliques.

5 Les réactions peuvent être effectuées dans le xylène pour extraire l'eau produite de la solution par distillation azéotropique, ou à des températures plus élevées (autour de 180 à 200°C) sans solvant. Typiquement, l'efficacité de l'amidation et les taux de  
10 réaction diminuent lorsque le siloxane diamine est plus long, c'est-à-dire lorsque le nombre de groupes siloxanes est plus élevé. Des sites amines libres peuvent être bloqués après la réaction d'amidation initiale des diaminosiloxanes en les faisant réagir  
15 avec soit un siloxane acide, soit un acide organique tel que l'acide benzoïque.

Pour l'estérification des sites acides libres sur les polyamides, ceci peut être réalisé dans le xylène bouillant avec environ 1% en poids, par  
20 rapport au poids total des réactifs, d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur.

Ces réactions effectuées sur les groupes acides carboxyliques terminaux du polyamide conduisent à l'incorporation de motifs silicone seulement aux  
25 extrémités de la chaîne de polymère.

On peut aussi préparer un copolymère de polyamide-silicone, en utilisant un polyamide à groupes amines libres, par réaction d'amidation avec un siloxane contenant un groupe acide.

30 On peut encore préparer un agent gélifiant à base de copolymère entre un polyamide hydrocarboné et

un polyamide siliconé, par transamidation d'un polyamide ayant par exemple un constituant éthylène-diamine, par une oligosiloxane- $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine, à température élevée (par exemple 200 à 300°C), pour  
5 effectuer une transamidation de sorte que le composant éthylène diamine du polyamide d'origine est remplacé par l'oligosiloxane diamine.

Le copolymère de polyamide hydrocarboné et de polyamide-silicone peut encore être un copolymère  
10 greffé comportant un squelette de polyamide hydrocarboné avec des groupes oligosiloxane pendants.

Ceci peut être obtenu par exemple :

- par hydrosilylation de liaisons insaturées dans des polyamides à base de dimères d'acides gras ;  
15 - par silylation des groupes amides d'un polyamide ; ou

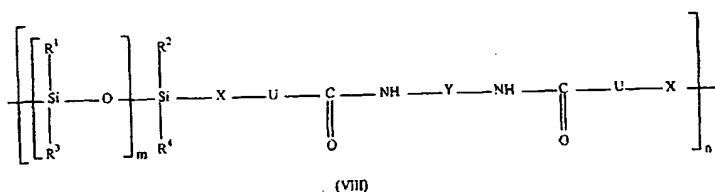
- par silylation de polyamides insaturés au moyen d'une oxydation, c'est-à-dire en oxydant les groupes insaturés en alcools ou diols, pour former des groupes  
20 hydroxyle que l'on fait réagir avec des acides siloxane carboxyliques ou des siloxanes-alcools. On peut aussi époxyder les sites oléfiniques des polyamides insaturés puis faire réagir les groupes époxy avec des siloxanes-amines ou des siloxanes-alcools.

25 Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'agent gélifiant est constitué par un homopolymère ou copolymère comportant des groupes uréthane ou urée.

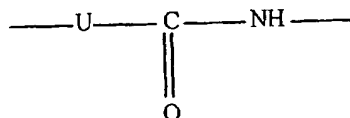
Comme précédemment, le polymère peut  
30 comporter des motifs polyorganosiloxanes contenant deux ou plusieurs groupes uréthanes et/ou urées, soit dans

le squelette du polymère, soit sur des chaînes latérales ou comme groupes pendants.

Les polymères comportant au moins deux groupes uréthanes et/ou urées dans le squelette peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule suivante :



- 10 dans laquelle les  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (I), et U représente -O- ou -NH-, afin que :



corresponde à un groupe uréthane ou urée.

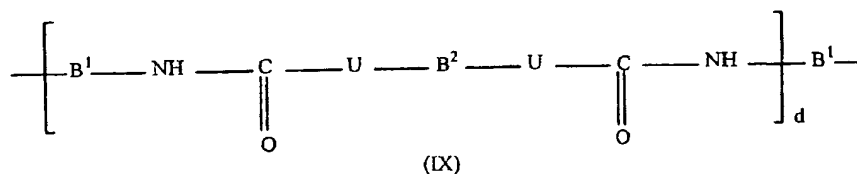
- 15 Dans cette formule (VIII), Y peut être un groupe alkylène, en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$ , linéaire ou ramifié, substitué éventuellement par un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{15}$  ou un groupe aryle en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$ . De préférence, on utilise un groupe  $-(\text{CH}_2)_6-$ .

- 20 Y peut aussi représenter un groupe cycloaliphatique ou aromatique en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{12}$  pouvant être substitué par un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{15}$  ou un groupe aryle en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$ , par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical  
25 dérivé de l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le

4,4'-biphénylène méthane. Généralement, on préfère que Y représente un radical alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>.

Y peut aussi représenter une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine. Dans ce cas, Y comprend plusieurs groupes uréthane ou urée dans la chaîne alkylène.

Il peut répondre à la formule :



dans laquelle B<sup>1</sup> est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et B<sup>2</sup> est choisi parmi :

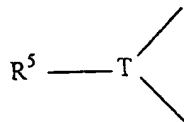
- les groupes alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaires ou ramifiés, qui peuvent porter éventuellement un groupe ionisable tel qu'un groupe acide carboxylique ou sulfonique, ou un groupe amine tertiaire neutralisable ou quaternisable,

- les groupes cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,

- les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et

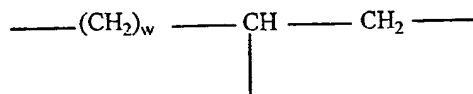


- les groupes de formule :

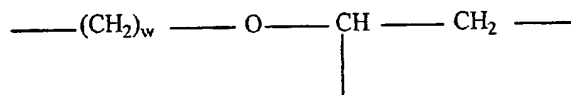


dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné  
pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que  
5 l'oxygène, le soufre et l'azote et R<sup>5</sup> est une chaîne  
polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>,  
linéaire ou ramifiée.

T peut représenter par exemple :



10 ou

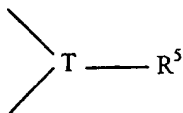


avec w étant un nombre entier allant de 1 à 10 et R<sup>5</sup>  
étant une chaîne polyorganosiloxane.

Lorsque Y est un groupe alkylène, en C<sub>1</sub> en  
15 C<sub>40</sub> linéaire ou ramifié, on préfère les groupes -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
et -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-.

Dans la formule donnée ci-dessus pour Y,  
d peut être un entier allant de 0 à 5, de préférence de  
0 à 3, de préférence encore égal à 1 ou 2.

20 De préférence B<sup>2</sup> est un groupe alkylène  
en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaire ou ramifié, en particulier -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, ou le groupe :

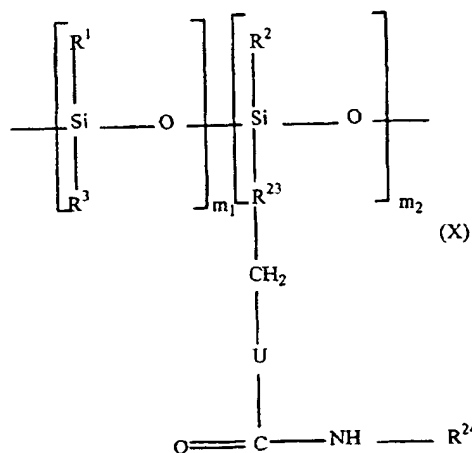


avec R<sup>5</sup> étant une chaîne polyorganosiloxane.

Comme précédemment, le polymère constituant l'agent gélifiant peut être formé de motifs silicone uréthane et/ou silicone-urée de longueur et/ou de constitution différentes, et se présenter sous la forme de copolymères blocs, séquencés ou aléatoires.

Selon l'invention, le silicone peut aussi comporter les groupes uréthane et/ou urée non plus dans le squelette mais en ramifications latérales.

Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule :



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $m_1$  et  $m_2$  ont les significations données ci-dessus pour la formule (I),

- U représente O ou NH,

-  $R^{23}$  représente un groupe alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et

-  $R^{24}$  est choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou

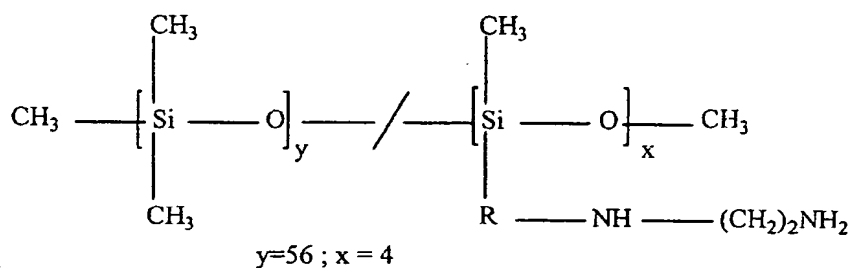
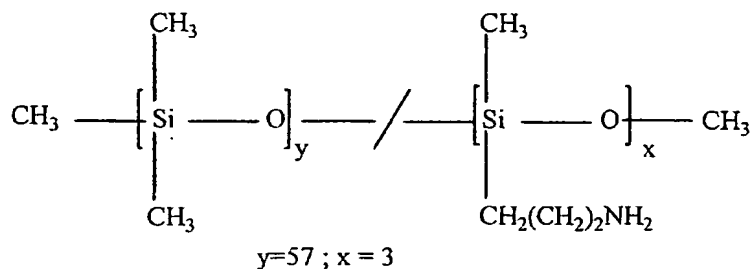
insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ .

Les polymères comportant au moins un motif de formule (X) contiennent des unités siloxanes et des  
5 groupes urées ou uréthanes, et ils peuvent être utilisés comme agents gélifiants dans les compositions de l'invention.

Les polymères siloxanes peuvent avoir un seul groupe urée ou uréthane par ramification ou  
10 peuvent avoir des ramifications à deux groupes urée ou uréthane, ou encore contenir un mélange de ramifications à un groupe urée ou uréthane et de ramifications à deux groupes urée ou uréthane.

Ils peuvent être obtenus à partir de  
15 polysiloxanes ramifiés, comportant un ou deux groupes amino par ramification, en faisant réagir ces polysiloxanes avec des monoisocyanates.

A titre d'exemples de polymères de départ de ce type ayant des ramifications amino et diamino, on  
20 peut citer les polymères répondant aux formules suivantes :



Dans ces formules, le symbole "/" indique que les segments peuvent être de longueurs différentes et dans un ordre aléatoire, et R représente un groupe aliphatique linéaire ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone et mieux encore 1 à 3 atomes de carbone.

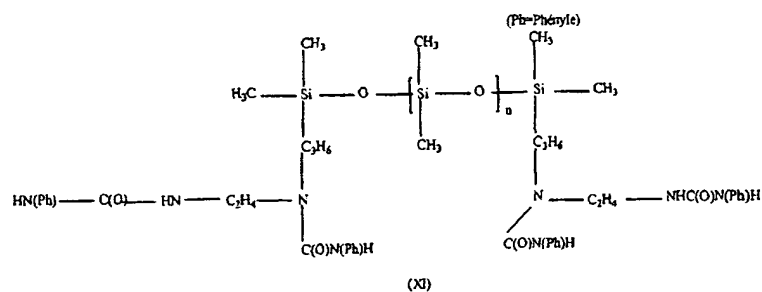
De tels polymères à ramification peuvent être formés en faisant réagir un polymère siloxane, ayant au moins trois groupes amino par molécule de polymère, avec un composé ayant un seul groupe monofonctionnel (par exemple un acide, un isocyanate ou isothiocyanate) pour faire réagir ce groupe monofonctionnel avec l'un des groupes amino et former les groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les groupes amino peuvent être sur des chaînes latérales s'étendant de la chaîne principale du polymère siloxane de sorte que les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont formés sur

ces chaînes latérales, ou bien les groupes amino peuvent être aux extrémités de la chaîne principale de sorte que les groupes capables d'interaction hydrogène seront des groupes terminaux du polymère.

5 Comme mode opératoire pour former un polymère contenant des unités siloxanes et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, on peut citer la réaction d'une siloxane diamine et d'un diisocyanate dans un solvant siliconé de façon à  
10 fournir directement un gel. La réaction peut être exécutée dans un fluide siliconé, le produit résultant étant dissous dans le fluide siliconé, à température élevée, la température du système étant ensuite diminuée pour former le gel.

15 Les polymères préférés pour l'incorporation dans les compositions selon la présente invention, sont des copolymères siloxanes-urées qui sont linéaires et qui contiennent des groupes urées comme groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans le  
20 squelette du polymère.

A titre d'illustration d'un polysiloxane terminé par quatre groupes urées, on peut citer le polymère de formule :

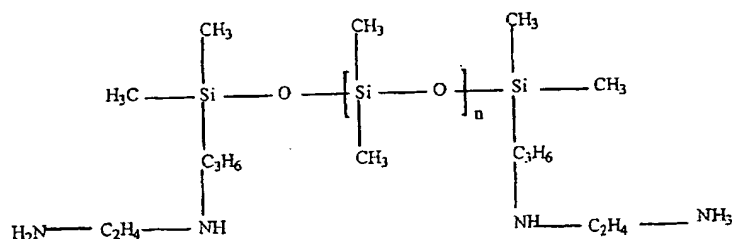


25

où Ph est un groupe phényle et n est un nombre de 0 à 300, en particulier de 0 à 100, par exemple de 50.

Ce polymère est obtenu par réaction du polysiloxane à groupes amino suivant :

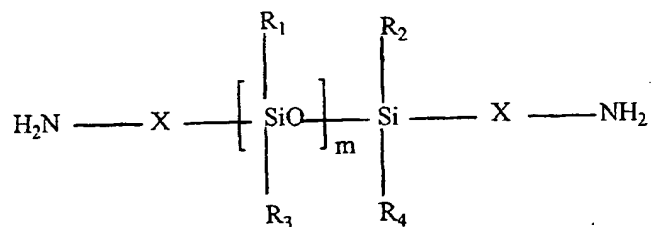
5



(n-50)

avec l'isocyanate de phényle.

Les polymères de formule (VIII) comportant  
 10 des groupes urées ou uréthanes dans la chaîne du  
 polymère siliconé peuvent être obtenus par réaction  
 entre un silicone à groupes terminaux  $\alpha, \omega$ -NH<sub>2</sub> ou -OH,  
 de formule :



15

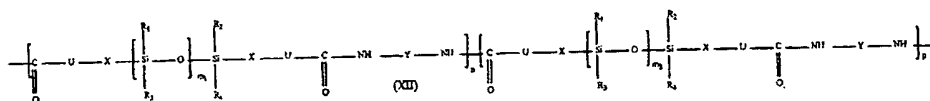
dans laquelle m, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et X sont tels que  
 définis pour la formule (I), et un diisocyanate  
 OCN-Y-NCO où Y a la signification donnée dans la  
 20 formule (I) ; et éventuellement un coupleur diol ou

diamine de formule  $H_2N-B^2-NH_2$  ou  $HO-B^2-OH$ , où  $B^2$  est tel que défini dans la formule (IX).

Suivant les proportions stoechiométriques entre les deux réactifs, diisocyanate et coupleur, on pourra avoir pour Y la formule (IX) avec d égal 0 où d égal 1 à 5.

Comme dans le cas des polyamides silicones de formule (II) ou (III), on peut utiliser dans l'invention des polyuréthanes ou des polyurées silicones ayant des motifs de longueur et de structure différentes, en particulier des motifs de longueurs différentes par le nombre d'unités silicones. Dans ce cas, le copolymère peut répondre par exemple à la formule :

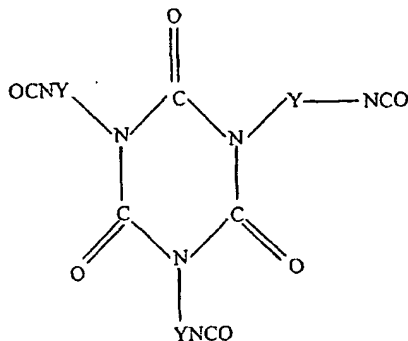
15



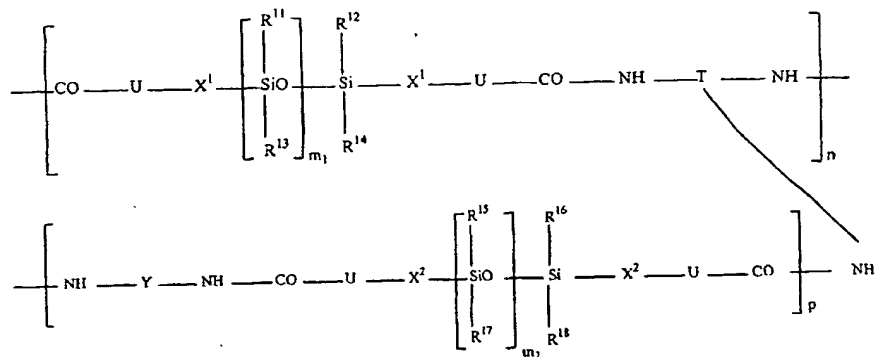
dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X, Y et U sont tels que définis pour la formule (VIII) et  $m_1$ ,  $m_2$ , n et p sont tels que définis pour la formule (V).

On peut obtenir également des polyuréthanes ou polyurées silicones ramifiés en utilisant à la place du diisocyanate  $OCN-Y-NCO$ , un triisocyanate de formule :

25



On obtient ainsi une polyuréthane ou  
polyurée silicone ayant des ramifications comportant  
une chaîne organosiloxane avec des groupes capables  
d'établir des interactions hydrogène. Un tel polymère  
comprend par exemple un motif répondant à la formule :



(XIII)

10

dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou  
différents, ont la signification donnée pour  $X$  dans la  
formule (I),  $n$  est tel que défini dans la formule (I),  
 $Y$  et  $T$  sont tels que définis dans la formule (I),  $R^{11}$  à  
 $R^{18}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les

15



$R^1$  à  $R^4$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et  $p$  est un nombre entier allant de 2 à 500.

Comme dans le cas des polyamides, ce  
5 copolymère peut comporter aussi des motifs  
polyuréthanes silicones sans ramification.

Dans ce second mode de réalisation de  
l'invention, les polyurées et les polyuréthanes à base  
de siloxanes préférés sont :

10 - les polymères de formule (VIII) où  $m$  est de 15 à  
50 ;

- les mélanges de deux ou plusieurs polymères dans  
lesquels au moins un polymère a une valeur de  $m$  dans la  
gamme de 15 à 50 et au moins un polymère a une valeur  
15 de  $m$  dans la gamme de 30 à 50 ;

- des polymères de formule (XII) avec  $m_1$  choisi  
dans la gamme de 15 à 50 et  $m_2$  choisi dans la gamme de  
30 à 500 avec la partie correspondant à  $m_1$  représentant  
1 à 99% en poids du poids total du polymère et la  
20 partie correspondant à  $m_2$  représentant 1 à 99% en poids  
du poids total du polymère ;

- des mélanges de polymère de formule (VIII)  
combinant

1) 80 à 99% en poids d'un polymère où  $n$  est égal à  
25 2 à 10, en particulier 3 à 6, et

2) 1 à 20% d'un polymère où  $n$  est dans la gamme de  
5 à 500, en particulier de 6 à 100,

- des copolymères comprenant deux motifs de  
formule (VIII) où au moins l'un des  $Y$  contient au moins  
30 un substituant hydroxyle ;

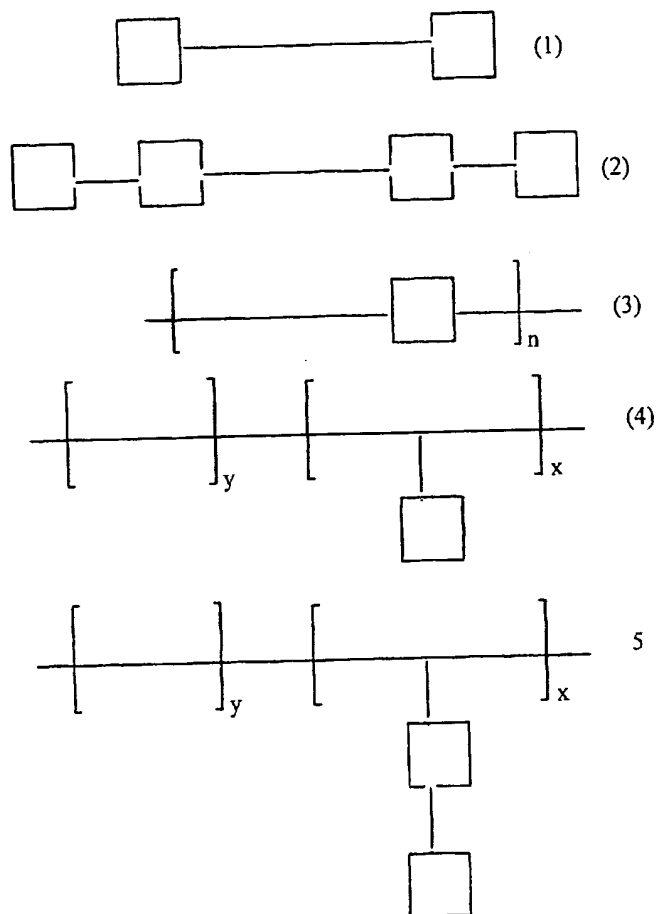
- des polymères de formule (VIII) synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide ;

- des polymères de formule (VIII) où X représente  
5  $-(CH_2)_3-$  ou  $-(CH_2)_{10}-$  ; et

- des polymères de formule (VIII) où les polymères sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools  
10 monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Comme dans le cas des polyamides, on  
15 peut utiliser dans l'invention des copolymères de polyuréthane -ou de polyurée- silicone et de polyuréthane ou polyurée hydrocarboné en réalisant la réaction de synthèse du polymère en présence d'une séquence  $\alpha$ ,  $\omega$ -difonctionnelle de nature non silicone,  
20 par exemple un polyester, un polyéther ou une polyoléfine.

Comme on l'a vu précédemment, les agents  
gélifiants constitués par des homopolymères ou  
copolymères de l'invention peuvent avoir des motifs  
25 siloxanes dans la chaîne principale du polymère et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, soit dans la chaîne principale du polymère ou aux extrémités de celle-ci, soit sur des chaînes latérales ou ramifications de la chaîne principale. Ceci peut  
30 correspondre aux cinq dispositions suivantes :



dans lesquelles, la ligne continue est la chaîne  
 5 principale du polymère siloxane et les carrés  
 représentent les groupes capables d'établir des  
 interactions hydrogène.

Dans le cas (1), les groupes capables  
 d'établir des interactions hydrogène sont disposés aux  
 10 extrémités de la chaîne principale. Dans le cas (2),  
 deux groupes capables d'établir des interactions

hydrogène, sont disposés à chacune des extrémités de la chaîne principale.

Dans le cas (3), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés à l'intérieur de la chaîne principale dans des motifs répétitifs.

Dans les cas (4) et (5), il s'agit de copolymères dans lesquels les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés sur des ramifications de la chaîne principale d'une première série de motifs qui sont copolymérisés avec des motifs ne comportant pas de groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les valeurs n, x et y sont telles que le polymère présente les propriétés voulues en tant qu'agent gélifiant de phases grasses à base d'huile siliconée.

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide contenant au moins une huile siliconée est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs des polymères mentionnés ci-dessus, en association avec un ou plusieurs organogélateurs non polymériques.

A titre d'exemples de polymères utilisables, on peut citer les polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 et 2 du document US-A-5 981 680.

Les polymères et copolymères utilisés dans le système gélifiant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement de 40°C à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 50 à 140°C et mieux de 70°C à 120°C. Cette température de

ramollissement est plus basse que celle des polymères structurants connus, ce qui facilite la mise en oeuvre des polymères objet de l'invention permet l'emploi d'huiles volatiles et limite les détériorations de la phase grasse liquide.

Ils présentent une bonne solubilité dans les huiles siliconées et conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes. De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne de 500 à 200 000, par exemple de 80 000 à 200 000, de préférence de 2 000 à 30 000.

#### **Organogélateur non polymérique**

La composition selon l'invention contient un ou plusieurs organogélateurs. Ce ou ces organogélateurs permettent de renforcer les propriétés mécaniques de la composition, en particulier de résistance au cisaillement lorsqu'elle est sous forme de stick. Ce renfort se traduit par un stick qui résiste au cisaillement réalisé lors de l'application de la composition sur les lèvres ou la peau, mais aussi sur les phanères. Ainsi, il est possible de fabriquer un stick de rouge à lèvres dans un diamètre de stick de 12,7 mm, diamètre qui correspond à celui habituellement utilisé dans les rouges à lèvres classiques.

Selon l'invention, la composition comprend au moins un organogélateur. Un organogélateur est défini ici comme comprenant un composé organique non-polymère dont les molécules peuvent être capables d'établir, entre elles, au moins une interaction physique conduisant à une auto-agrégation des molécules avec formation d'un réseau macromoléculaire

tridimensionnel qui peut être responsable de la gélification de la phase grasse liquide. Le réseau peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (due à l'empilement ou l'agrégation des molécules de gélification organique), immobilisant les molécules de la phase grasse liquide. Selon la nature de l'organogélateur, les fibrilles interconnectées ont des dimensions variables qui peuvent aller de quelques nanomètres jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  ou même plusieurs micromètres. Ces fibrilles peuvent occasionnellement se combiner pour former des rubans ou des colonnes.

Le terme "gélification" signifie un épaississement du milieu qui peut conduire à une consistance gélatineuse et même à une consistance solide, rigide qui ne s'écoule pas sous son propre poids. La capacité à former ce réseau de fibrilles, et ainsi la gélification, dépend de la nature (ou de la catégorie chimique) de l'organogélateur, la nature des substituants portés par ses molécules pour une catégorie chimique donnée, et la nature de la phase grasse liquide. Par exemple, cette gélification est réversible sous l'action d'un stimulus externe tel que la température.

Les interactions physiques sont diverses mais peuvent exclure la co-cristallisation. Ces interactions physiques sont par exemple des interactions choisies parmi des interactions hydrogène autocomplémentaires, des interactions  $\pi$  entre noyaux insaturés, des interactions dipolaires, et des liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques. L'établissement de ces interactions peut souvent être

favorisé par l'architecture de la molécule, par exemple par des noyaux, des insaturations, et la présence de carbone asymétrique. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs types d'interaction physique avec une molécule voisine. Ainsi, dans un mode de réalisation, les molécules de l'organogélateur selon l'invention peuvent comprendre au moins un groupe capable d'établir une liaison hydrogène, par exemple au moins deux groupes capables d'établir une liaison hydrogène ; au moins un noyau aromatique, par exemple au moins deux noyaux aromatiques ; au moins une liaison avec insaturation éthylénique ; et/ou au moins un carbone asymétrique. Les groupes capables de former une liaison hydrogène peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, benzyle, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino et biguanidino.

Les organogélateurs de l'invention peuvent être solubles dans la phase grasse liquide à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Ils peuvent être solides ou liquides à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Des organogélateurs qui peuvent être utilisés dans l'invention sont, par exemple, ceux décrits dans le document "Specialist Surfactants" édité par D. Robb, 1997, pp. 209-263, chapitre 8, par P. Terech [12], et les documents FR-A-2 796 276 [13] et FR-A-2 811 552 [14]. Les organogélateurs décrits dans ces documents sont par exemple choisis parmi :

- les acides carboxyliques gras hydroxylés ayant une chaîne carbonée aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant, dans un mode de réalisation, au moins 8 atomes de carbone tels qu'au moins 12 atomes de carbone, par exemple l'acide 12-hydroxystéarique et l'acide 12-hydroxyléique, et leurs sels tels que les sels de métaux alcalins (en particulier les sels de Li, Na et K) et les sels de métaux alcalino-terreux (par exemple de magnésium) ou des esters de ceux-ci résultant de l'estérification par un mono-alcool ou un polyol ayant une chaîne linéaire ou cyclique, saturée ou insaturée, de 1 à 6 atomes de carbone ;

- des amides d'acides carboxyliques tels que les acides tricarboxyliques, par exemple les cyclohexanetricarboxamides (voir [13]), ces amides correspondant par exemple à la formule (XV) donnée ci-après ;

- des amides ou esters d'acides aminés, par exemple les esters d'alanine et les amides de valine (tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants") [12] ;

- des amides de N-acylamino acides, par exemple les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec des amines contenant de 1 à 22 atomes de carbone, tels que ceux décrits dans WO-93/23008 [15], par exemple les N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle est une chaîne alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>22</sub>, et le dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique, tels que le produit vendu ou fabriqué par la compagnie AJINOMOTO sous le nom GP-1 ;



- des diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, ces chaînes hydrocarbonées étant éventuellement substituées avec des groupes ester, urée ou fluoro (voir [14]), ces diamides étant par exemple ceux de la formule (XIV) donnée ci-après ; et tels que ceux résultant de la réaction de diaminocyclohexane, par exemple le trans-diaminocyclohexane, et d'un chlorure d'acide ;
- 10 - des amides ou amines de stéroïdes, tels que ceux des acides désoxycholique, cholique, apocholique ou lithocholique, et des sels de ceux-ci, par exemple D-17, 17-dipropyl-17a-aza-5 $\alpha$ -homoandrostan-3 $\beta$ -ol ou D-17, 17-dipropyl-17a-aza-5 $\alpha$ -homoandrostan-3 $\beta$ -ol 17a-oxy ;
- 15 - des composés contenant plusieurs noyaux aromatiques (2 ou 3), tels que les dérivés anthryliques comprenant au moins deux chaînes alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le 2,3-bis(n-décyloxy)anthracène ou le 2,3-bis(n-décyloxy)anthraquinone, ou comprenant un groupe stéroïde, par exemple le cholestéryl 4-(2-anthryloxy)butanoate ou le cholestéryl anthraquinone-2-carboxylate et des dérivés de ceux-ci ;
- 20 - des azobenzène stéroïdes tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants" [12] ;
- des composés organométalliques, par exemple le cuivre  $\beta$ -dicétonate mononucléaire (le complexe de cuivre octasubstitué de bis(3,4-nonyloxybenzoyl) méthane), les tétracarboxylates de
- 30

cuivre binucléaires ou les complexes de Zn (II) de (para-carboxyphényl)porphyrine trisubstituée ;

- des tensioactifs sous forme de sels comprenant au moins deux chaînes alkyles linéaires ou ramifiées, tels que les alkylphosphates de métal alcalin ou d'aluminium comprenant deux chaînes alkyles contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le sel d'aluminium de l'hexadécyl phosphate ( $C_{16}DP-Al$ ) ou le bis(2-éthylhexyl)phosphate et des sels de métal alcalin (Na) de celui-ci, le bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate et les sels de métal alcalin (Na) de celui-ci ;

- des benzylidène sorbitols ou alditols et des dérivés de ceux-ci, par exemple le 1,3:2,4-di-o-benzylidène-D-sorbitol ;

- des cyclodipeptides qui sont des condensats cycliques de deux amino acides tels que ceux décrits dans le livre "Specialist Surfactants" [12] ;

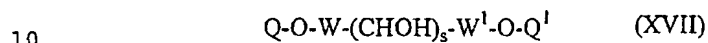
- des composés cycliques ou des composés alkylène comprenant deux groupes urée ou uréthane tels que le dialkylurée cyclohexane, ayant, par exemple la formule (XVI) donnée ci-après ;

- des dérivés alkylaryliques de cyclohexanol dans lesquels la chaîne alkyle est linéaire ou ramifiée et comprend de 1 à 22 atomes de carbone, et la partie aryle est par exemple un groupe phényle, ces dérivés étant par exemple le 4-tert-butyl-1-phényl cyclohexanol ;

- des calixarènes tels que ceux mentionnés dans le livre "Specialist Surfactants" [12] ;

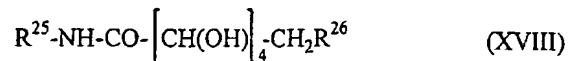
- des associations de 2,4,6-tri-aminopyrimide substituées par une chaîne alkyle et d'acide dialkyl barbiturique, les chaînes alkyles de ceux-ci étant linéaires ou ramifiées et comprenant de 1  
5 à 22 atomes de carbone ;

- les organogélateurs définis dans le document WO-A-01/07007 [16] répondant à la formule générale (XVII) :



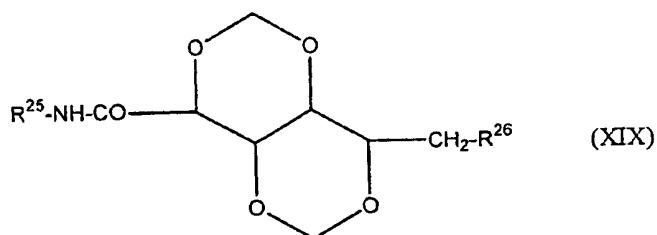
dans laquelle W et W<sup>1</sup> qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi -CH<sub>2</sub>- et -CO-, et dans laquelle Q et Q<sup>1</sup> qui peuvent être  
15 identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, contenant au moins 6 atomes de carbone, et dans laquelle s est un entier de 2 à 4 ; tels que les composés dans lesquels  
20  $W = W^1 = -CH_2-$  et  $s = 2$  et les composés dans lesquels  $W = W^1 = -CO-$  et  $s = 4$  ;

- des dérivés de gluconamide tels que ceux décrits dans l'article R.J.H. Hafkamp, Chem. Commun., (1997), pages 545-46 [17], et dans l'article J. Org.  
25 Chem., vol.64, n°2 ; 412-26 (1999) [18], répondant à la formule (XVIII) :



dans laquelle  $R^{25}$  est une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, par exemple octyle, cette chaîne hydrocarbonée pouvant comprendre éventuellement au moins un hétéro atome tel que N, O et S, et dans laquelle  $R^{26}$  représente  $-O-CO-R^{27}$  ou  $-O-R^{27}$  avec  $R^{27}$  étant choisi parmi les chaînes alkyle linéaires et ramifiées contenant de 1 à 20 atomes de carbone, les chaînes cycloaliphatiques en  $C_5-C_8$  et les chaînes aromatiques, les hétérocycles en  $C_5-C_8$  comprenant des atomes de N, O ou S, et par exemple les composés dans lesquels  $R^{26}$  est un hétérocycle en  $C_5-C_8$  saturé ou insaturé comprenant un atome N, O ou S tel que  $R^{26}$  représente le groupe imidazolyle,

- des dérivés éther cycliques des composés de formule (XVIII) ayant la formule (XIX) :

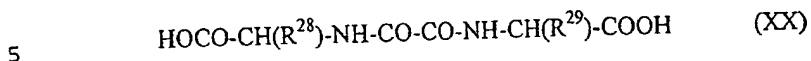


dans laquelle  $R^{25}$  et  $R^{26}$  ont la même signification que dans la formule (XVIII) ;

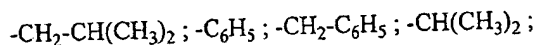
à condition que  $R^{25}$  et  $R^{26}$  soient tels qu'ils permettent la gélification de la phase grasse liquide ;

- des dérivés diamides, diurées ou diuréthanes d'acides aminés tels que :

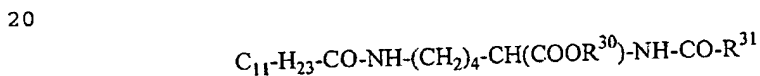
a) les bis oxalylamides d'acides aminés cités dans l'article de M. Jokic, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pages 1723-24 (1995) [19], de formule :



dans laquelle  $\text{R}^{28}$  et  $\text{R}^{29}$  qui peuvent être identiques ou différents, sont un groupe caractéristique de l'acide aminé, choisi par exemple  
10 parmi :

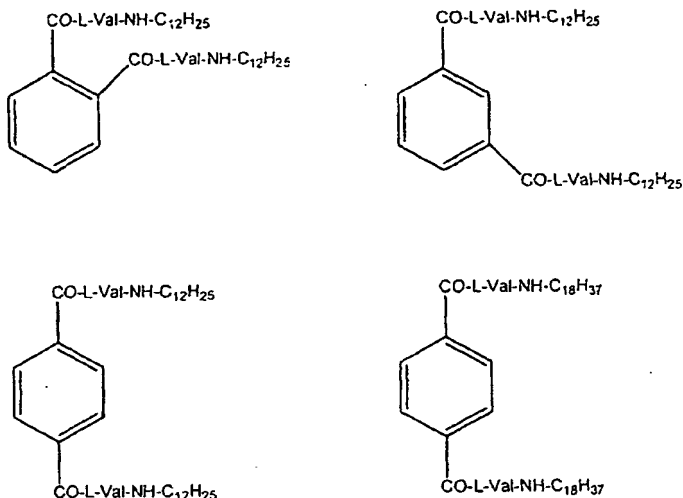


b) les dérivés amides et urées d'ester de lysine tels que ceux mentionnés dans l'article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 1070-71, 2000 [20], tels que l'ester éthylique ou méthylique de N<sup>f</sup>-lauroyl-N<sup>2</sup>-stéaryl aminocarbonyl-L-lysine et des dérivés ayant la formule :

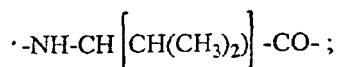


dans laquelle  $\text{R}^{30} = -\text{CH}_3$  ou  $-\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{R}^{31} = -\text{NH-(CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$  ou  $-\text{NH-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$  avec  $n = 1$  à 30.

25 c) des dérivés diamides d'acides benzène dicarboxylique et de valine tels que ceux mentionnés dans l'article de K. Hanabusa, Chemistry Letters, pp. 767-8, 1999 [21], répondant par exemple aux formules :



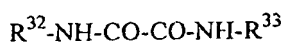
dans lesquelles -L-Val- représente :



5

- des monoalkyloxamides tels que ceux décrits par X. Luo, Chem. Commun., pp. 2091-92, 2000 [22], par exemple de formule :

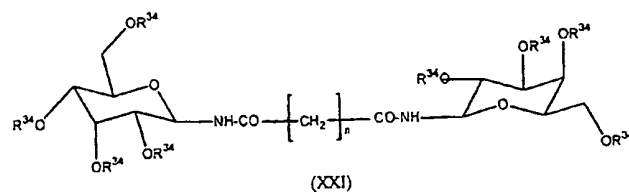
10



dans laquelle  $\text{R}^{32}$  et  $\text{R}^{33}$  qui peuvent être identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques ayant de 1 à 30 atomes de carbone ; et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N et S ;

- des bolaamphiphiles à tête 1-glucosamide comme le N, N'-bis( $\beta$ -D-glucopyranosyl) alcane-1, n-dicarboxamide, tels que les composés mentionnés dans

l'article de T. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 119, pp. 2812-18, 1997 [23], répondant à la formule (XXI) :

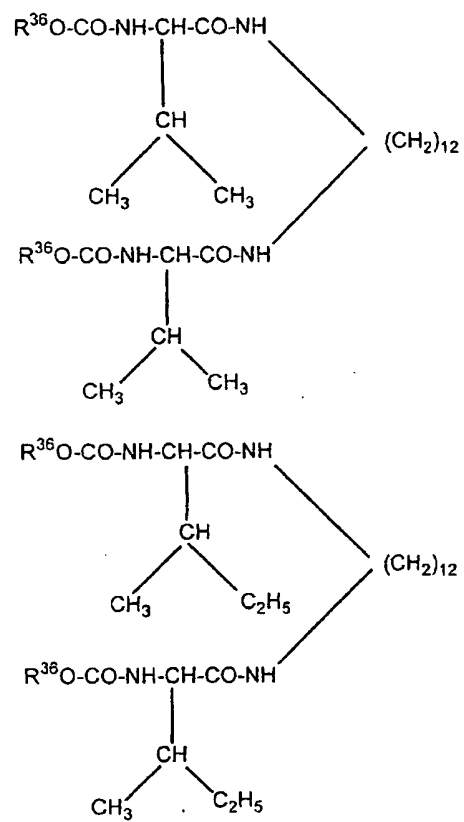


5

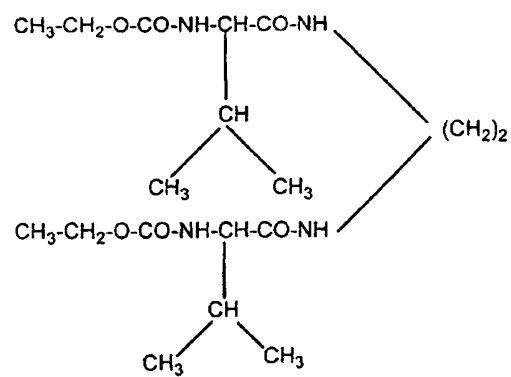
dans laquelle  $n$  est un entier de 2 à 30,  $R^{34}$  est  $-H$  ou  $-CO-R^{35}$  dans laquelle  $R^{35}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , par exemple le composé dans lequel  $R^{34}$  représente  $-CO-CH_3$  ;

10

- des bolaamphiphiles amides dérivés d'amido acides mentionnés par K. Hanabusa, Adv. Mater., 9, n°14, 1997, pp. 1095-1097 [24], répondant aux formules :



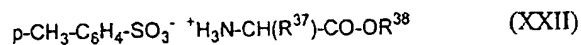
où  $R^{36} = -CH_2-C_6H_5$  ou  $-CH_2-CH_3$ , et





- les sels alkyl-2-ammonium-2-isobutylacétate p-toluène sulfonates tels que ceux décrits par K. Hanabusa, Colloid Polym. Sci., 276, pp. 252-59, 1998 [25], répondant à la formule (XXII) :

5



dans laquelle  $\text{R}^{37}$  représente :

$-\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_3)_2$  (leucine),  $-\text{CH-(CH}_3)_2$  (L-valine),

$-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$  (L-isoleucine),  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (L-phénylalanine),



$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-(CH}_2)_{10}\text{-CH}_3$  (ester d'acide L glutamique)



10

$\text{R}^{38}$  représente :

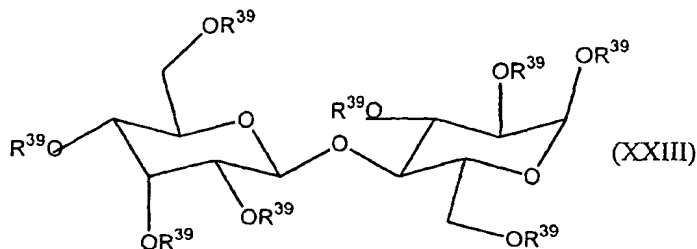
$-\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$  avec  $n = 4$  à  $12$ , ou

$-(\text{CH}_2)_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CH-(CH}_3)_2$



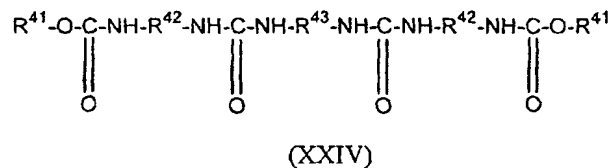
15

- les esters gras de cellobiose tels que ceux mentionnés dans WO-A-00/61080 [26] et WO-A-00/61081 [27] de formule (XXIII) :



dans laquelle  $R^{39} = -CO-R^{40}$  et  $R^{40}$  représente un groupe alkyle ou alkylène de 5 à 12 atomes de carbone ;

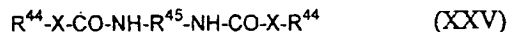
- les organogélateurs ayant deux groupes urée et deux groupes carbamate mentionnés dans US-A-6,156,325 [28] de formule (XXIV) :



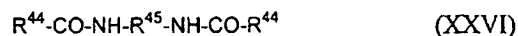
10

dans laquelle  $R^{41}$  est un groupe alkyle de 4 à 42 atomes de carbone contenant éventuellement des atomes d'oxygène, et  $R^{42}$  et  $R^{43}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent des groupes alkylène en  $C_2$  à  $C_{20}$ , cycloalkylène en  $C_5$  à  $C_{10}$  ou cycloarylène en  $C_5$  à  $C_{10}$  ;

- des diamides de formule (XXV) ou (XXVI) :



ou



dans lesquelles les  $R^{44}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne  
5 hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en  $C_8-C_{60}$ , le ou les  $R^{44}$  comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si,  $R^{45}$  est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires,  
10 ramifiés et cycliques en  $C_1$  à  $C_{50}$  et les groupes arylène en  $C_5$  à  $C_8$  éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , et X représente -O- ou -NH-.

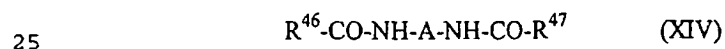
On peut aussi utiliser des mélanges des différents organogélateurs décrits ci-dessus.

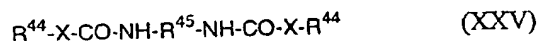
15 Selon un mode de réalisation, l'organogélateur est choisi parmi les amides d'aminoacides tels que les N-acylamino acides et les cyclohexane tricarboxamides, et des mélanges de ceux-ci.

20

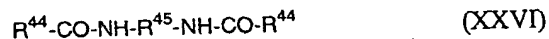
#### Organogélateurs de formule (XIV)

Selon l'invention, l'organogélateur peut être un composé de formule (XIV) ci-dessous :





ou



dans lesquelles les  $R^{44}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en  $C_6-C_{60}$ , le ou les  $R^{44}$  comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si,  $R^{45}$  est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en  $C_1$  à  $C_{50}$  et les groupes arylène en  $C_5$  à  $C_8$  éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , et X représente -O- ou -NH-.

On peut aussi utiliser des mélanges des différents organogélateurs décrits ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, l'organogélateur est choisi parmi les amides d'aminoacides tels que les N-acylamino acides et les cyclohexane tricarboxamides, et des mélanges de ceux-ci.

#### Organogélateurs de formule (XIV)

Selon l'invention, l'organogélateur peut être un composé de formule (XIV) ci-dessous :



dans laquelle  $R^{46}$  et  $R^{47}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, en particulier 10 à 14 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$  avec  $R^{48}$  étant un groupe alkyle de 2 à 12 atomes de carbone), amide ( $-CONHR^{48}$  avec  $R^{48}$  tel que défini ci-dessus), uréthane ( $-OCONHR^{48}$  avec  $R^{48}$  tel que défini ci-dessus), et urée ( $-NHCONHR^{48}$  avec  $R^{48}$  tel que défini ci-dessus) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec 1 à 4 atomes d'halogène, en particulier des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle,

à condition que  $R^{46}$  et  $R^{47}$  ne soient pas tous deux un atome d'hydrogène, et

A est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, par exemple de 2 à 12 atomes de carbone, en particulier de 4 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$ ), amide ( $-CONHR^{48}$ ), uréthane ( $-OCONHR^{48}$ ) et urée ( $-NHCONHR^{48}$ ) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées par

1 à 4 atomes d'halogène, tels que les atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

Dans la formule (XIV), l'expression "chaîne hydrocarbonée insaturée" signifie une chaîne qui comprend au moins une double liaison C=C ou au moins une triple liaison C≡C, la chaîne pouvant aussi être éventuellement substituée avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide, uréthane et urée ; et/ou comprendre éventuellement au moins un hétéro atome choisi parmi O, S et N ; et/ou être éventuellement substituée avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle. L'expression "chaîne hydrocarbonée comprenant un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote" dans la formule (XIV) inclut en particulier une chaîne hydrocarbonée comprenant un groupe carbonyle (C=O), amine (-NH<sub>2</sub> ou -NH-), thiol (-SH), thioéther ou éther.

Les composés correspondent par exemple à la formule (XIV) dans laquelle :

1) - A est choisi parmi les noyaux hydrocarbonés, saturés et insaturés, mais non aromatiques, éventuellement ramifiés contenant de 4 à 12 atomes de carbone, par exemple de 5 à 7 atomes de carbone, éventuellement substitués avec les substituants mentionnés ci-dessus et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome et/ou étant éventuellement substitués avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle ;

- R<sup>46</sup> et R<sup>47</sup> qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et des chaînes hydrocarbonées choisies parmi les chaînes

saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 10 à 16 atomes de carbone, par exemple de 12 à 14 atomes de carbone, en particulier une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ; ou

5                   2) - A est une chaîne hydrocarbonée saturée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires et ramifiées contenant de 2 à 18 atomes de carbone, par exemple 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées par les substituants  
10 mentionnés ci-dessus, et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome et/ou étant éventuellement substituée avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle ;

                  -  $R^{46}$  et  $R^{47}$  qui peuvent être identiques ou  
15 différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques telles que des chaînes hydrocarbonées saturées linéaires contenant de 10 à 20  
20 atomes de carbone, par exemple de 11 à 18 atomes de carbone, et en particulier 16 atomes de carbone ; ou alternativement

                  3) - A est choisi parmi des noyaux aryle et aralkyle contenant de 4 à 12 atomes de carbone, par  
25 exemple de 5 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitués par les substituants mentionnés ci-dessus et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome et/ou éventuellement substitué avec au moins un halogène et/ou un radical hydroxyle ;

30                   -  $R^{46}$  et  $R^{47}$  qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et

des chaînes hydrocarbonées choisies parmi les chaînes hydrocarbonées saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, par exemple une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire, contenant de 6 à 18  
5 atomes de carbone, par exemple de 10 à 16 atomes de carbone.

A peut être par exemple un radical divalent tel que cyclohexylène, éthylène, propylène, isopropylène, butylène, isobutylène, pentylène,  
10 hexylène, dodécylène, dodécanylène, benzylène, phénylène, méthylphénylène, bis-phénylène ou naphthalène.

Les radicaux  $R^{46}$  et  $R^{47}$  peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les radicaux  
15 pentyle, hexyle, décyle, undécyle, dodécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, 3-dodécyloxypropionyle, 3-octadécyloxypropionyle, 3-dodécyloxy-pentyle, 3-octadécyloxy-pentyle et 11-hydroxyheptadécyle.

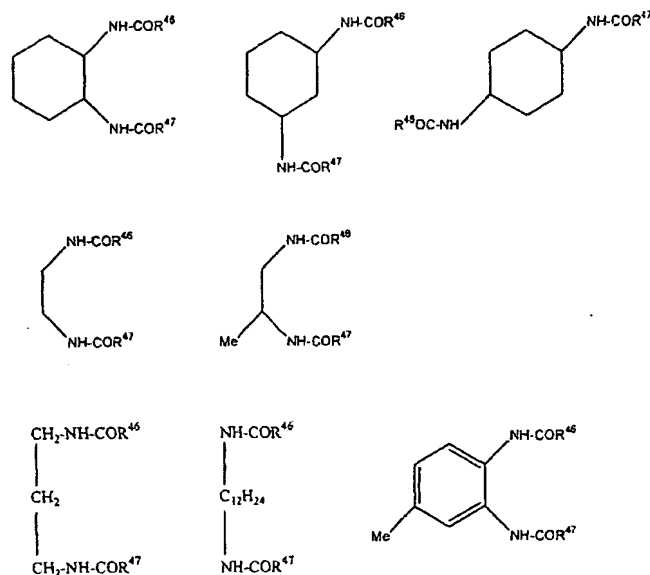
20 Dans un mode de réalisation,  $R^{46}$  et  $R^{47}$  sont identiques.

Lorsque A est cyclique, les radicaux  $R^{46}$ -CO-NH et  $R^{47}$ -CO-NH- peuvent être en position ortho, méta ou para. De plus, ils peuvent être en position cis  
25 ou trans l'un par rapport à l'autre.

Dans un mode de réalisation, les composés de formule (XIV) sont un mélange de composés cis et trans.

Les composés de formule (XIV) peuvent être  
30 choisis parmi les composés correspondant à l'une des formules suivantes :





5 dans lesquelles  $R^{46}$  et  $R^{47}$  sont tels que définis ci-dessus.

Parmi les composés qui peuvent être utilisés comme organogélateurs dans la composition de l'invention, on peut citer les composés suivants :

10 -  $N,N'$ -bis(dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane, en particulier sous la forme trans (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1,2-cyclohexylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-cyclohexyl) dodécanamide. Ce composé est décrit en particulier par Hanabusa K. ; Angew. Chem.,  
15 108, 1997, 17, pages 2086-2088 [29] ;

-  $N,N'$ -bis(dodécanoyl)-1,3-diaminocyclohexane, en particulier sous forme trans (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1,3-

cyclohexylène, également connu comme (3-dodécanoylamino-cyclohexyl)-dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,4-diaminocyclohexane, en particulier sous forme trans (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1,4-cyclohexylène, également connu comme (4-dodécanoylamino-cyclohexyl)-dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-éthylènediamine, (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1,2-éthylène, également connu comme (2-dodécanoylaminoéthyl)dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1-méthyl-1,2-éthylènediamine, (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1-méthyl-1,2-éthylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-2-méthyléthyl)dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,3-diaminopropane (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent propylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-propyl)dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,12-diaminododécane (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1,12-dodécylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-dodécyl)dodécanamide),

- N,N'-bis(dodécanoyl)-3,4-diaminotoluène (composé de formule (XIV) avec  $R^{46} = R^{47} = n-C_{11}H_{23}$  et A = le radical divalent 1-méthyl-3,4-phénylène, également connu comme (2-dodécanoylamino-4-méthylphényl)dodécanamide), et

- des mélanges de ceux-ci.

Les composés de formule (XIV) peuvent être préparés selon des procédés bien connus de l'homme de l'art.

En particulier, ils peuvent être obtenus  
5 par réaction d'une diamine  $H_2N-A-NH_2$  avec un chlorure d'acide  $R^{46}COCl$  et/ou  $R^{47}COCl$  où  $R^{46}$  et  $R^{47}$  ont les significations données ci-dessus, dans un milieu solvant organique qui est compatible pour effectuer la réaction (1 mole de chlorure d'acide est utilisée par  
10 mole de diamine si l'on désire obtenir un composé de formule (XIV) contenant seulement un groupe  $R^{46}$  autre qu'un atome d'hydrogène, ou 2 moles de chlorure d'acide  $R^{46}COCl$  et/ou  $R^{47}COCl$ , si l'on désire obtenir un composé de formule (XIV) dans laquelle  $R^{46}$  et  $R^{47}$  sont  
15 différents d'un atome d'hydrogène). La réaction est de préférence effectuée en présence d'une base capable de neutraliser la formation de  $HCl$  libéré pendant la réaction. Le diamide formé est extrait du milieu réactionnel selon les techniques d'extraction qui sont  
20 bien connues de l'homme de l'art.

Les composés de formule (XIV) peuvent être utilisés, seuls ou sous forme d'un mélange, dans la composition de l'invention.

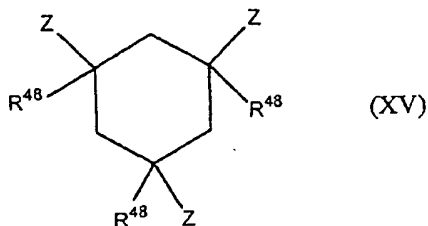
25 Préparation standard de composés de formule (XIV) avec  
 $R^{46} = R^{47}$

La diamine et deux équivalents de triéthylamine sont dissous dans 50 ml de tétrahydrofurane (THF). Deux équivalents de chlorure  
30 d'acyle dissous dans THF sont ajoutés et le mélange réactionnel est chauffé au point de reflux du

tétrahydrofurane, tout en suivant la disparition du chlorure d'acyle par spectroscopie infrarouge (typiquement pour la plupart en deux heures). Le précipité est éliminé de la solution par filtration, la phase organique est concentrée et une extraction liquide/liquide est réalisée sur le composé solide obtenu. La phase organique est ensuite séchée puis concentrée et le produit solide obtenu est recristallisé.

10

Organogélateurs de formule (XV) :



15 dans laquelle les  $R^{48}$  qui sont identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et des chaînes hydrocarbonées, saturées, linéaires et ramifiées, lesdites chaînes hydrocarbonées contenant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple de 1 à 4 atomes de

20 carbone ;

- les Z qui sont identiques ou différents, représentent chacun un groupe choisi parmi les groupes suivants :  $-\text{CO}-\text{S}-\text{R}^{49}$  ;  $-\text{CO}-\text{NHR}^{49}$  ;  $-\text{NH}-\text{COR}^{49}$  et  $-\text{S}-\text{COR}^{49}$  ; dans lesquels les  $R^{49}$  qui peuvent être identiques ou

25 différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe aryle,

- un groupe aralkyle, c'est-à-dire un groupe aryle substitué par une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées saturées, linéaires et ramifiées, dans lesquelles la chaîne hydrocarbonée contient de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 10 à 18 atomes de carbone, et

- une chaîne hydrocarbonée saturée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 10 à 18 atomes de carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide et uréthane ; et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome choisi parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle.

$R^{48}$  est par exemple un atome d'hydrogène.

Z est par exemple le groupe  $-CO-NHR^{49}$  ou  $-NH-COR^{49}$ .

$R^{49}$  est par exemple un groupe aryle ; un groupe aralkyle dans lequel la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, contient de 12 à 16 atomes de carbone ; ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en  $C_{11}-C_{18}$ .

Dans un mode de réalisation, Z est un groupe  $-CO-NHR^{49}$  dans lequel  $R^{49}$  est choisi parmi les groupes aryle substitués avec une chaîne alkyle en  $C_{11}-C_{16}$ , linéaire ou ramifiée, les chaînes alkyle non substituées, linéaires, en  $C_{11}$  à  $C_{18}$  et les chaînes alkyle non substituées, ramifiées en  $C_{11}$  à  $C_{18}$ .

Dans les composés de formule (XV), les trois substituants représentés par Z peuvent être en

conformation cis-cis, cis-trans ou trans-trans l'un par rapport à l'autre. En particulier, au moins un de ces substituants peut être placé dans une position équatoriale sur le noyau cyclohexane ; par exemple tous  
5 les substituants Z sont placés en position équatoriale.

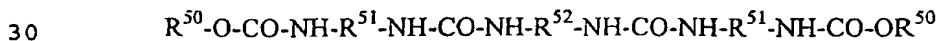
On peut aussi utiliser comme composé de formule (XV) un mélange de composés cis-cis, cis-trans et/ou trans-trans.

Parmi les composés de formule (XV) qui  
10 peuvent être utilisés comme organogélateur, seuls ou sous forme de mélange, dans la composition de l'invention, on peut citer les composés suivants :

- cis-1,3,5-tris(dodécylaminocarbonyl)cyclohexane,
- cis-1,3,5-tris(octadécylaminocarbonyl)  
15 cyclohexane,
- cis-1,3,5-tris[N-(3,7-diméthyl-octyl)-aminocarbonyl]cyclohexane,
- trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (dodécylamino-carbonyl) cyclohexane, et
- 20 - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris-octadécylamino carbonyl) cyclohexane.

Les composés de formule (XV) sont bien connus de l'homme de l'art et peuvent être préparés par des procédés classiques.

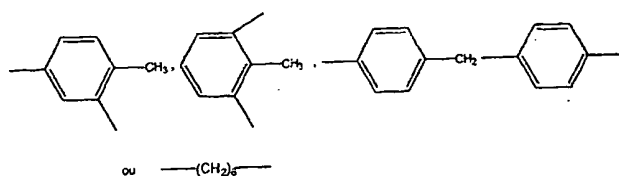
25 Il est également possible d'ajouter à la composition un composé organique tel que décrit dans US-A-6,156,325 [28]. De tels composés incluent des urée uréthanes ayant la formule suivante :



où  $R^{50}$  représente  $C_nH_{2n+1}$  ou  $C_mH_{2m+1}(C_pH_{2p}O)_r$  ; n représente un entier ayant une valeur de 4 à 22 ; m représente un entier ayant une valeur de 1 à 18 ; p représente un entier ayant une valeur de 2 à 4 ; et r représente un

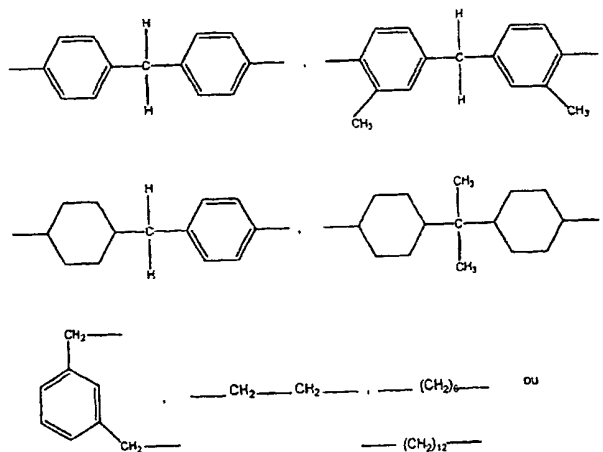
5 entier ayant une valeur de 1 à 10,

$R^{51}$  représente :



et  $R^{52}$  représente :

10



Comme il est évident à partir de la formule urée uréthane ci-dessus, les groupes alkyle et les

15 parties alkyle désignés pour  $R^{50}$  sont saturés.

Organogélateur de formule (XVI)

Selon l'invention, l'organogélateur peut être au moins un organogélateur de formule (XVI) :

- 5  $R^{46}NHCONHANHCONHR^{46}$  (XVI)  
dans laquelle A et  $R^{46}$  ont la même signification que celle donnée pour la formule (XIV) donnée ci-dessus, soit dans laquelle
- 10 - les  $R^{46}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone,
- 15 éventuellement substituées avec au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$  où  $R^{48}$  est tel que défini ci-dessus), amide ( $-CONHR^{48}$ ), uréthane ( $-OCONHR^{48}$ ) et urée ( $-NHCONHR^{48}$ ) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis
- 20 parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec 1 à 4 atomes d'halogène, en particulier des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle,
- à condition qu'au moins un  $R^{46}$  soit autre qu'un atome d'hydrogène, et
- 25 - A est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de carbone, par exemple de 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un groupe
- 30 choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$ ), amide ( $-CONHR^{48}$ ), uréthane ( $-OCONHR^{48}$ ) et urée



(-NHCONHR<sup>48</sup>) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées par 1 à 4 atomes d'halogène tels que des atomes de fluor, et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

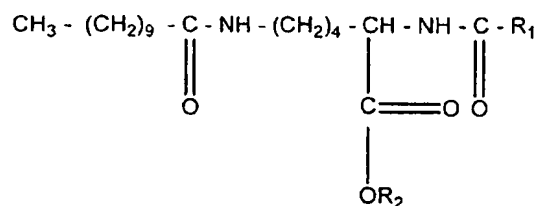
Selon l'invention, on préfère parmi les organogélateurs décrits ci-dessus, ceux qui sont véhiculables dans les huiles de silicone et considérés comme gélifiants de ces milieux lorsqu'ils sont utilisés seuls, sans le polymère de l'invention. Il s'agit des composés suivants :

a) l'acide 12-hydroxystéarique, ses sels et ses dérivés esters ou amides qui sont décrits dans les documents US-A-5,480,637 [30], EP-A-616 842 [31] et EP-A-665 007 [32] comme gélifiants des huiles silicones.

b) les amides d'acides tricarboxyliques, par exemple leurs diamides comme décrit dans US-A-5,776,494 [33].

c) les esters et amides de N-acylaminoacides décrits dans WO-A-93/23008 [15] et US-A-5,429,816 [34], par exemple les N-acylglutamides où le groupe acyle est en C<sub>8</sub> à C<sub>22</sub>, et le dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique de Ajinomoto.

d) les diurées de N-acylaminoacides comme les esters méthylique ou éthylique de N<sup>ε</sup>-lauroyl-N<sup>α</sup>stéarylaminocarbonyl-L-lysine et de N<sup>ε</sup>-lauroyl-N<sup>α</sup>-n-butylamino-L-lysine de formules :



avec  $\text{R}_1 = -\text{NH}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$

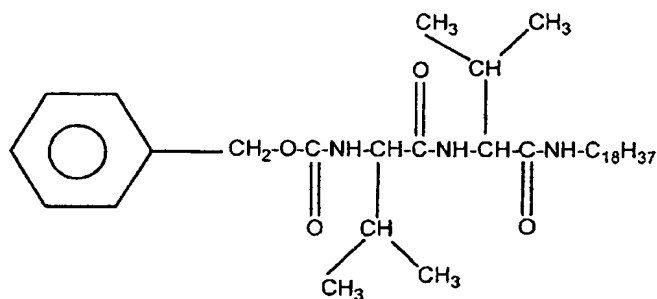
ou

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

et  $\text{R}_2 = -\text{CH}_3$  ou  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,

Ces dérivés sont décrits par K. Hanabusa, Chemistry Letters, 2000, pp. 1070-1071 [20].

5 e) Les amides uréthanes de certains dipeptides comme le N-benzyloxycarbonyl-L-valyl-L-valine n-octadécylamide de formule :



10

décrit par K. Hanabusa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, pages 390-92 [35].

f) Le dibenzylidène sorbitol et ses dérivés.

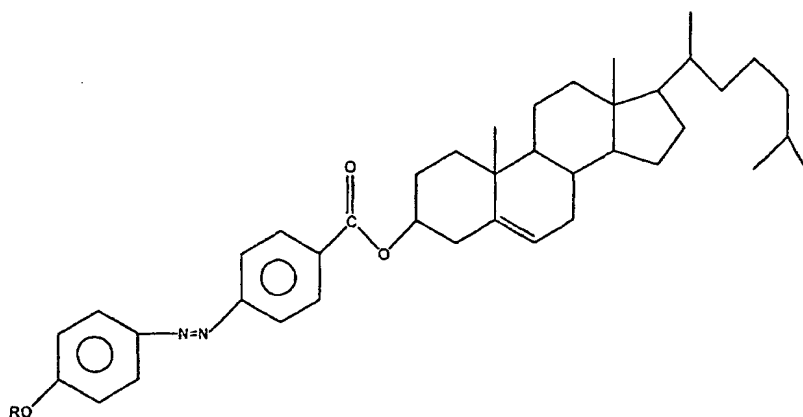
15

g) Les dérivés de stérols tels que :

- le lanostérol décrit dans EP-A-1 064 925 [36],

- le dihydrolanostérol

- les esters de cholestérol comme le  
5 cholestéryl phényl acétate, le cholestéryl-lauréate, le  
cholestéryl cinnamate et le cholestéryl 4 (-2-anthryloxy)butanoate, et les cholestérols esters à  
groupes azobenzène tels que :



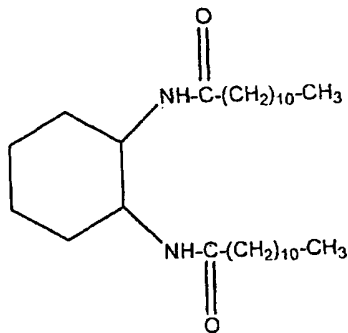
10

avec -OR = -OMe, -OEt, -OPr, -OBu, -OPe, -ODec

décrits par P. Terech, Chem. Rev., 97, 3133-59, 1997 [37].

h) Certains cyclodipeptides cités dans  
15 l'article de K. Hanabusa, J. Colloid and Int. Sci.,  
224, pp. 231-44, 2000 [38], en particulier les :  
cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo  
(glycyl-L-leucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo  
(L-valyl-L-leucyl), cyclo (L-leucyl-L-leucyl), cyclo  
20 (L-phénylalanyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-  
phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L-γ-3,7  
diméthyl-octylglutamyl), cyclo (L-valyl-L-γ-2-

éthylhexylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-éthylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-dodécylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-3,7 diméthyl-octylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L-γ-benzylglutamyl), cyclo (L-β-  
 5 butylasparaginy-L-phénylalaninyl), cyclo (L-γ-dodécylasparaginy-L-phénylalaninyl), cyclo (L-β-3,7-diméthyl-octylasparaginy-L-phénylalaninyl), cyclo (L-β-2-éthylhexylasparaginy-L-phénylalaninyl), cyclo (L-β-3,5,5-triméthylhexylasparaginy-L-phénylalaninyl) et  
 10 cyclo (L-β-2-éthylbutylasparaginy-L-phénylalaninyl).  
 i) le dérivé trans-(1R,2R)-bis (undécylcarbonylamino) cyclohexane de formule :



15

j) Les éthers fluorés tels que ceux définis dans US-A-6,002,048 [39].

k) Les organogélateurs définis dans WO 01/07007 [16], de formule générale (XVII) décrits  
 20 précédemment.

l) Les organogélateurs bolaamphiphiles amides dérivés d'acides aminés cités précédemment.

m) Les sels alkyl-2-ammonium-2-isobutyl acétate p-toluène sulfonates de formule (XXII) cités précédemment, en particulier celui pour lequel  $R^{37}$  est dérivé de L-leucine et  $R^{38}$  représente  $-(CH_2)_{11}CH_3$ .

5 n) Les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine cités précédemment.

o) Les organogélateurs non-polymères de formule (XXV) ou (XXVI) décrits ci-dessus.

Parmi les organogélateurs préférés, on  
10 préférera encore davantage ceux qui sont compatibles avec les huiles silicones et qui en plus possèdent des groupes pouvant donner des interactions hydrogène avec les polymères polyorganosiloxanes utilisés dans l'invention, soit des groupes amide, urée, uréthane,  
15 ester, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

A titre particulièrement préféré, on utilisera conformément à l'invention :

- les dérivés amides d'acide 12-  
20 hydroxystéarique,
- les amides d'acides tricarboxyliques,
- les esters ou amides de N-acylamino acides,
- les diurées citées précédemment,
- 25 - les amides uréthanes de certains dipeptides,
- les cyclodipeptides cités précédemment,
- les dérivés de formule (XIV) et plus particulièrement le trans-(1R, 2R)-  
30 bis(undécylcarbonylamino) cyclohexane,

- les organogélateurs bolaamphiphiles amides  
dérivés d'acides aminés,

- les dérivés diamides d'acide benzène  
dicarboxylique et de valine, et

5 - les organogélateurs solubles dans les  
huiles silicones et de structure non-polymère définis  
par les formules XXV et XXVI données précédemment.

Selon l'invention, le polymère peut être  
10 associé à au moins un composé amphiphile liquide à  
température ambiante, de valeur de balance  
hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12, notamment  
allant de 1 à 7, de préférence de 1 à 5, et mieux de 3  
à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou  
15 plusieurs composés amphiphiles. Ces composés  
amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés  
structurantes du polymère, de faciliter la mise en  
oeuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer  
du stick.

20 Selon l'invention, la composition a de  
préférence une dureté allant de 20 à 2 000 gf et mieux  
de 20 à 900 gf, notamment de 20 à 600 gf et par exemple  
de 150 à 450 gf. Cette dureté peut être mesurée selon  
une méthode de pénétration d'une sonde dans ladite  
25 composition et en particulier à l'aide d'un analyseur  
de texture (par exemple TA-TXT2i de chez Rhéo) équipé  
d'un cylindre en ébonite de 25 mm de haut et 8 mm de  
diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au  
centre de cinq échantillons de ladite composition. Le  
30 cylindre est introduit dans chaque échantillon de  
composition à une pré-vitesse de 2 mm/s puis à une

vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2 mm/s, le déplacement total étant de 1 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de  $\pm 50$  gf.

5                    La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm ou de 8,1 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société  
10 Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en grammeforce) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon  
15 l'invention va de 30 à 300 gf, de préférence de 30 à 250 gf pour un stick de 12,7 mm de diamètre, et par exemple de 30 à 120 gf pour un stick de 8,1 mm de diamètre.

                  La dureté de la composition selon  
20 l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

25                    Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété  
30 d'élasticité et de souplesse.

Le ou les composés amphiphiles, siliconées et non siliconés, utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbones  
5 notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols  
10 ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins deux motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les  
15 hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose, ou encore des alcools gras ramifiés en  $C_{12}$  à  $C_{26}$  comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et  
20 de diesters.

Les taux respectifs d'organogélateur non polymérique lipophile et de polymère siliconé structurant et éventuellement de composé amphiphile sont choisis selon la dureté de gel désirée et en  
25 fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère, d'organogélateur et éventuellement de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'une composition autosupportée, par exemple sous forme d'un  
30 stick délitable. En pratique, la quantité de polymère (en matière active) représente de 0,5 à 80% du poids



total de la composition et mieux de 5 à 40%. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1% à 35% du poids total de la composition, par exemple de 1% à 20% et mieux de 2% à 15%. La quantité  
5 d'organogélateur représente en pratique de 0,1 à 80%, de préférence de 0,5 à 60%, et mieux encore de 1 à 40% et encore mieux de 1 à 15% du poids total de la composition.

Selon l'invention, il est par ailleurs  
10 préférable que la quantité d'organogélateur soit plus faible que la quantité de polymère siliconé structurant.

Généralement, le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans  
15 la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.

#### **Autres additifs**

La composition de l'invention peut  
20 comprendre, en outre, tout ingrédient usuellement utilisé dans le domaine concerné, et notamment ceux choisis parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les  
25 polymères liposolubles notamment hydrocarbonés tels que les polyalkylènes ou le polyaurate de vinyle, les gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les gommes, les résines, les tensioactifs comme le phosphate de tri-oléyle, les actifs cosmétiques ou  
30 dermatologiques additionnels comme par exemple l'eau, les émollients, les hydratants, les vitamines, la

total de la composition, de préférence de 2 à 60% et mieux de 5 à 40%. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1% à 35% du poids total de la composition, par exemple de 1% à 20% et mieux de 2% à 15%. La quantité d'organogélateur représente en pratique de 0,1 à 80%, de préférence de 0,5 à 60%, et mieux encore de 1 à 40% et encore mieux de 1 à 15% du poids total de la composition.

Selon l'invention, il est par ailleurs préférable que la quantité d'organogélateur soit plus faible que la quantité de polymère siliconé structurant.

Généralement, le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.

#### **Autres additifs**

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout ingrédient usuellement utilisé dans le domaine concerné, et notamment ceux choisis parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les polymères liposolubles notamment hydrocarbonés tels que les polyalkylènes ou le polylaurate de vinyle, les gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les gommes, les résines, les tensioactifs comme le phosphate de tri-oléyle, les actifs cosmétiques ou dermatologiques additionnels comme par exemple l'eau, les émollients, les hydratants, les vitamines, la

lanoline liquide, les acides gras essentiels, les  
filtres solaires lipophiles ou solubles dans les  
polyols, et leurs mélanges. La composition selon  
l'invention peut contenir également des vésicules  
5 lipidiques de type ionique et/ou non ionique. Ces  
ingrédients, hormis l'eau, peuvent être présents dans  
la composition de façon usuelle à raison de 0 à 20% du  
poids total de la composition et mieux de 0,1 à 10%.

10 Au cas où la composition contiendrait une  
phase aqueuse, ce qui est le cas pour une émulsion  
simple ou multiple, cette phase aqueuse peut  
représenter de 0,1 à 70 % du poids total de la  
composition, notamment de 0,5 à 40 % et mieux de 1 à 20  
15 %. Cette phase aqueuse peut contenir tout composé  
miscible à l'eau comme les polyols et être  
éventuellement gélifiée par un gélifiant adéquat.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à  
20 choisir les éventuels ingrédients complémentaires et/ou  
leur quantité de telle manière que les propriétés  
avantageuses de la composition selon l'invention ne  
soient pas ou substantiellement pas altérées par  
l'adjonction envisagée.

25 Les compositions de l'invention peuvent en  
particulier contenir une ou plusieurs cires, par  
exemple de la cire de polyéthylène mais on évite  
l'emploi de cire si l'on veut obtenir des produits  
brillants, voire transparents. Généralement, la  
30 quantité de cire ne dépasse pas 20 %, de préférence

10% ; elle représente par exemple de 3 à 5% du poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin, éventuellement teintée, des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire ou de soin, notamment sous forme de produit démaquillant sous forme de stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut en particulier se présenter sous la forme d'un gel rigide, notamment de stick anhydre transparent.

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon. En particulier, la composition de l'invention peut être un produit cosmétique contenant

des actifs cosmétiques et/ou dermatologiques comme les huiles essentielles, les vitamines, les hydratants, les filtres, les agents cicatrisants, les céramides.

Dans le cas des compositions de maquillage,  
5 des particules solides hydrophobes ou hydrophiles peuvent constituer le(s) pigment(s) permettant de maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères.

Bien entendu, la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement  
10 acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect,  
15 d'odeur et de toucher agréables.

Par ailleurs, les compositions de maquillage ou de soin conformes à l'invention peuvent comporter au moins 10% en masse d'une huile non volatile (siliconée ou non siliconée) et/ou d'un  
20 produit pâteux ou visqueux en vue d'obtenir un produit confortable et ne tiraillant pas.

On entend par produit pâteux un corps gras visqueux contenant une fraction liquide et une fraction solide. Par « corps gras pâteux » au sens de  
25 l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45 °C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 180, équipé d'un mobile  
30 tournant à 240 min<sup>-1</sup> pour une alimentation en courant à

60 Hz ou à  $200 \text{ min}^{-1}$  pour une alimentation en courant à 50 Hz.

L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles  
5 MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure de la viscosité du composé pâteux testé.

Les valeurs de point de fusion  
10 correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée par la méthode "Differential Scanning Calorimetry" avec une montée en température de 5 ou  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A titre d'exemple de produits pâteux  
15 utilisables dans l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point  
20 de fusion de  $30$  à  $55^\circ\text{C}$ , de préférence  $30$  à  $40^\circ\text{C}$ , et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de  $20$  à  $35^\circ\text{C}$  et/ou viscosité à  $40^\circ\text{C}$  allant de 0,1 à 40 Pa.s)  
25 comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide  
30 poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les

dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rheox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux  
5 siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS)  
ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy  
ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de  
fusion de 20-55°C, par exemple de 20 à 40°C, comme les  
stéaryl dimethicones notamment ceux vendus par la  
10 société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503  
et DC25514, et leurs mélanges.

Le ou les corps gras pâteux peuvent être  
présents à raison de 0 à 60% en poids, par rapport au  
15 poids total de la composition, de préférence à raison  
de 0,1-45% en poids et encore plus préférentiellement à  
raison de 2-30% en poids.

Selon l'invention, la composition peut  
contenir de plus une matière colorante qui peut être un  
20 pigment ou une nacre tel que défini précédemment, ou un  
composé soluble choisi parmi les colorants lipophiles,  
les colorants hydrophiles, et leurs mélanges.

Les colorants liposolubles sont par exemple  
le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  
25  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC  
Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune  
quinoléine, le rocou. Les colorants hydrophiles sont  
par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.  
Chaque type de colorant peut représenter de 0 à 20% du  
30 poids de la composition et mieux de 0,1 à 6% (si  
présent).

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à  
5 chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter les composés pâteux et/ou les cires éventuels, le(s) huile(s), l'organogélateur, si nécessaire le ou les composés amphiphiles, les matières colorantes et/ou les particules solides, et  
10 les additifs, puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement  
15 (boîtier ou coupelle notamment).

L'invention a également pour objet une composition solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau,  
20 les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au  
25 moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 30 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes



- ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido,  
guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à  
condition qu'au moins un groupe soit différent  
5 d'un groupe ester,  
le polymère étant solide à la température ambiante et  
soluble dans la phase grasse liquide à une température  
de 25 à 250°C,  
la phase grasse liquide étant constituée partiellement  
10 ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant un  
organogélateur non polymérique,  
ladite composition se présentant sous forme  
d'un solide, et le pigment, la phase grasse liquide,  
l'organogélateur et le polymère formant un milieu  
15 physiologiquement acceptable.  
Cette composition de maquillage est de  
préférence autoportée.  
L'invention concerne également une  
composition structurée de rouge à lèvres, contenant au  
20 moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller  
les lèvres et une phase grasse continue liquide  
comprenant au moins une huile siliconée, structurée par  
au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de  
masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à  
25 500 000, comportant au moins un motif comprenant :  
- au moins un groupe polyorganosiloxane,  
constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes  
dans la chaîne du motif ou sous forme de  
greffon, et  
30 - au moins deux groupes capables d'établir des  
interactions hydrogène choisis parmi les groupes

ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido,  
guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à  
condition qu'au moins un groupe soit différent  
5 d'un groupe ester,  
le polymère étant solide à la température ambiante et  
soluble dans la phase grasse liquide à une température  
de 25 à 250°C,  
la phase grasse liquide étant constituée partiellement  
10 ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un  
organogélateur,

ladite composition se présentant sous forme  
d'un solide et le pigment, la phase grasse liquide et  
le polymère formant un milieu physiologiquement  
15 acceptable.

La composition de l'invention peut se  
présenter sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de  
fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit  
démaquillant, de produit de maquillage du corps, de  
20 fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

L'invention a encore pour objet un stick de  
maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères,  
et en particulier des lèvres, contenant au moins un  
pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau,  
25 les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse  
continue liquide comprenant au moins une huile  
siliconée, structurée par au moins un polymère  
(homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire  
moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au  
30 moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 15 la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
- 20 L'invention concerne un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'invention.
- 25 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
- 30 - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes

- dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.
- L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
  - 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à
  - 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 15 la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, dans une
  - 20 composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou
  - 25 visqueux.
- L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000,
- 30 comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

- 15 dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée et au moins un organogélateur, pour structurer ladite composition sous
- 20 forme d'un solide autoporté.

L'invention concerne encore l'utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère

25 (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes
- 30 dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, comme agent pour limiter la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

Selon une caractéristique avantageuse de ces utilisations, la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

L'invention concerne enfin un procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition cosmétique contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou

copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- 5       - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 10       - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

- 15 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

- la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconées et
- 20 contenant au moins un organogélateur.

#### Exposé détaillé de l'invention

- L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants de formulation de
- 25 maquillage. Les quantités sont données en % massique. Les composés chimiques sont donnés principalement en nom CTFA ("International Cosmetic Ingredient Dictionary"). Les viscosités sont mesurées à 25°C et à la pression atmosphérique.

30



## Exemple 1 : rouge à lèvres

Composition	
Cyclopentasiloxane D5	qsp 100%
Phényltriméthicone (DC 556 de chez Dow Corning, de 20 cSt)	5%
Isoparaffine hydrogénée (Parleam® de chez Nippon Oil Fats)	5%
Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de titane)	10%
Polyamide siliconé de l'exemple 1 du brevet US 5 981 680	15%
Conservateur qs	
Organogélateur (dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique)	5%
Parfum qs	

Les pigments présentent les indices de couleur (CI) suivants :

- 5 oxyde de fer rouge CI : 77491  
oxyde de fer jaune CI : 77492  
oxyde de titane CI : 77891

Ce rouge à lèvres est obtenu en chauffant l'organogélateur et le polymère jusqu'à fusion de  
10 l'ensemble puis ajout du Parleam et d'une partie de la phényltriméthicone. Parallèlement, on mélange les pigments et l'autre partie de la phényltriméthicone à température ambiante puis on les passe au broyeur tricylindre. On ajoute ce broyat au mélange fondu de  
15 cire et d'huiles de silicone, puis on homogénéise l'ensemble. On refroidit l'ensemble d'au moins 20°C par rapport à la température de fusion du mélange et on ajoute alors le cyclopentasiloxane D5, puis le conservateur et le parfum toujours sous agitation. On  
20 coule ensuite le mélange dans un moule approprié.

Le produit ainsi obtenu présente des propriétés de tenue, en particulier de la couleur, de glissant et de non gras.

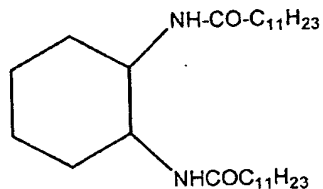
25

## Exemple 2 : fond de teint

Composition	
Cyclopentasiloxane D5	qsp 100%
PDMS oxyéthyléné/oxypropyléné en $\alpha$ - $\omega$ dans le cyclopentasiloxane D5	3%
(Abil EM 90 de chez Goldschmitt)	
Phényltriméthicone (DC 556 de chez Dow Corning, de 20 cSt)	5%
Isoparaffine hydrogénée (Parleam® de chez Nippon Oil Fats)	5%
Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de titane)	10%
Polyamide siliconé de l'exemple 2 du brevet US 5 981 680	15%
Conservateur qs	
Organogélateur <sup>1</sup>	2%
Parfum qs	

1) L'organogélateur est un mélange cis-trans du composé de formule :

5



Les pigments présentent les indices de couleur (CI) suivants :

10

oxyde de fer rouge CI : 77491

oxyde de fer jaune CI : 77492

oxyde de fer brun CI : 77491

oxyde de titane CI : 77891

15 Ce fond de teint est obtenu en chauffant l'organogélateur et le polymère dans le mélange d'huiles jusqu'à fusion de l'ensemble puis ajout du Parleam et d'une partie de la phényltriméthicone. Parallèlement, on mélange les pigments, l'Abil EM 90 et l'autre partie de la phényltriméthicone à température  
20 ambiante puis on les passe au broyeur tricylindre. On

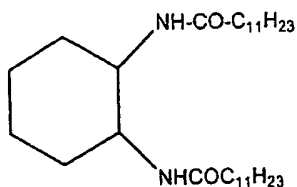
ajoute ce broyat au mélange fondu de cire et d'huiles de silicone, puis on homogénéise l'ensemble au moyen d'une agitation magnétique. On refroidit l'ensemble d'au moins 20°C par rapport à la température de fusion du mélange et on ajoute alors le cyclopentasiloxane D5, puis le conservateur et le parfum toujours sous agitation. On coule ensuite le mélange dans un moule approprié.

Le produit ainsi obtenu présente des propriétés de tenue, en particulier de la couleur, de glissant et de non gras.

### Exemple 3 : fond de teint anhydre

Composition	
PDMS (5 cSt)	qsp 100%
Phényltriméthicone (DC 556)	5%
PDMS (300 cSt)	5%
Pigments traités hydrophobes (oxydes de fer rouge, jaune et oxyde de titane, traités au perfluoroalkyle phosphate)	10%
Polyamide siliconé de l'exemple 2 du brevet US 5 981 680	12%
Silice traitée hydrophobe (traitement triméthylsiloxyl)	3%
Conservateur qs	
Organogélateur <sup>1</sup>	4%
Parfum qs	

1) L'organogélateur est un mélange cis-trans du composé de formule :



Ce fond de teint est préparé comme le rouge à lèvres de l'exemple 1, la silice étant introduite en

même temps que la phényltriméthicone dans le broyat pigmentaire et l'isononanoate d'isononyle étant introduit dans le mélanges de cire et d'huiles de silicone.

5 Il présente des propriétés de non gras, de glissant, de matité et de bonne tenue dans le temps en particulier de la couleur.

Les particules utilisées sont des particules hydrophobes (ou mieux lipophiles).

10

REFERENCES

- 5 [1] EP-A-1 068 856
- [2] WO-A-01/97758
- [3] US-A-5 874 069
- [4] US-A-5 919 441
- [5] US-A-6 051 216
- [6] WO-A-02/17870
- [7] WO-A-02/17871
- [8] EP-A-1 177 784
- 10 [9] US-A-5 412 004
- [10] EP-A-1 048 686
- [11] US-A-5 981 680
- [12] Article de D. Robb, 1997, pp. 209-263,  
chapitre 8 et par P. Terech "Specialist  
15 Surfactants"
- [13] FR-A-2 796 276
- [14] FR-A-2 811 552
- [15] WO-93/23008
- [16] WO-A-01/07007
- 20 [17] Article de R.J.H. Hafkamp, Chem.  
Commun., 1997, pages 545-546
- [18] Article J. Org. Chem., vol. 64, n°2,  
412-26 (1999)
- [19] Article de M. Jokic, J. Chem. Soc.,  
25 Chem. Commun., pages 1723-24 (1995)
- [20] Article de K. Hanabusa, Chemistry  
Letters, pp. 1070-71, 2000
- [21] Article de K. Hanabusa, Chemistry  
Letters, pp. 767-8, 1999

- [22] Article de X. Luo, Chem. Commun., pp. 2091-92, 2000
- [23] Article de T. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 119, pp. 2812-18, 1997
- 5 [24] Article de K. Hanabusa, Adv. Mater., 9, n°14, 1997, pp. 1095-1097
- [25] Article de K. Hanabusa, Colloid Polym. Sci., 276, pp. 252-59, 1998
- [26] WO-A-00/61080
- 10 [27] WO-A-00/61081
- [28] US-A-6 156 325
- [29] Article de K. Hanabusa, Angew. Chem., 108, 1997, 17, pp. 2086-2088
- [30] US-A-5 480 637
- 15 [31] EP-A-616 842
- [32] EP-A-665 007
- [33] US-A-5 776 494
- [34] US-A-5 429 816
- [35] Article de K. Hanabusa, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, pp. 390-92
- 20 [36] EP-A-1 064 925
- [37] Article de P. Terech, Chem. Rev., 97, 3133-59, 1997
- [38] Article de K. Hanabusa, J. Colloid and Int. Sci., 224, pp. 231-44, 2000
- 25 [39] US-A-6 002 048
- [40] WO-A-99/06473
- [41] US-A-6 353 076

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique de soin et/ou de maquillage, comprenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par  
5 un système gélifiant comprenant :

- 1) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :  
10 - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et  
- au moins deux groupes capables d'établir  
15 des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un  
20 des groupes soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, et

- 25 2) au moins un organogélateur non polymérique, la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.

REVENDICATIONS

1. Composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par un système gélifiant comprenant:

1) au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un des groupes soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, et

2) au moins un organogélateur non polymérique, le pigment, la phase grasse liquide et le système gélifiant formant un milieu physiologiquement acceptable.



2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile.

5        3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.

10       4. Composition selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle l'huile siliconée volatile a un point éclair égal ou supérieur à 40°C et avantageusement supérieur à la température de ramollissement du système gélifiant.

15       5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie dans le groupe constitué par les composés suivants : l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane  
20 D4, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane D6, l'heptaméthyl octyltrisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, le polydiméthylsiloxane de 1,5 cSt, le polydiméthylsiloxane de 2 cSt, le polyméthylsiloxane de 3 cSt, le polydiméthylsiloxane de  
25 5 cSt, et leurs mélanges.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle l'huile volatile présente un point éclair de 40 à 135°C.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans laquelle la phase grasse liquide contient au moins 30% et mieux encore au moins 40% en poids d'huile siliconée.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans laquelle l'huile volatile représente de 3 à 89,4% du poids total de la composition.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre des particules solides choisies parmi les charges, les pigments et leurs mélanges.

15

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophobes.

20

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophiles, enrobées dans un film de composé hydrophobe.

25

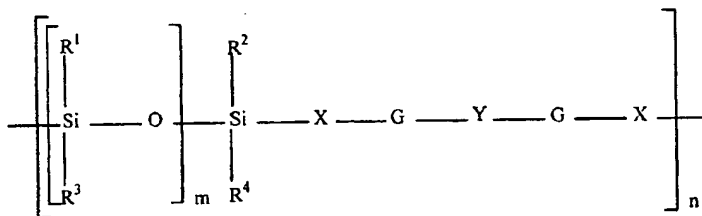
12. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les particules solides sont des particules hydrophiles et la composition comprend de plus une silicone amphiphile.

30

13. Composition selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle les particules sont des pigments

choisis parmi les oxydes de zinc, les oxydes de fer, les oxydes de titane et leurs mélanges.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif répondant à la formule :



(I)

10

dans laquelle :

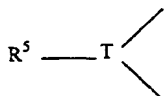
- 1)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$ , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
  - les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$ , saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
  - les groupes aryles en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{10}$ , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
  - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote ;

15

20

25

- 2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote ;
- 3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, aryle en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et amino alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou
- 4) Y représente un groupe répondant à la formule :



20

dans laquelle

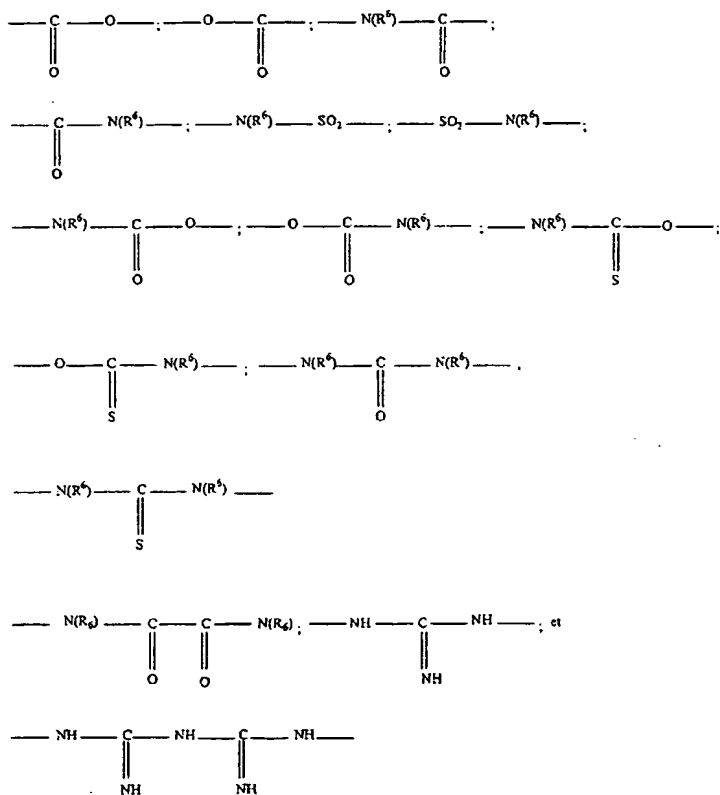
- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>3</sub> à C<sub>24</sub> éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

25

5 - R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

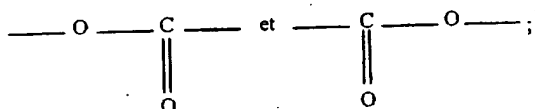
5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :

10



15

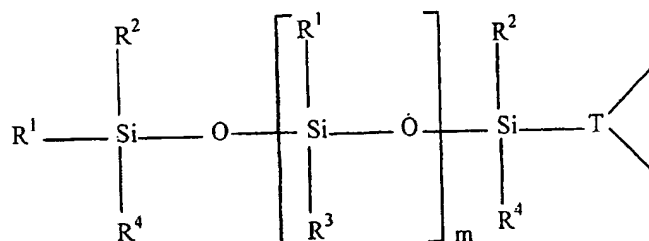
où  $R^6$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{20}$ , à condition qu'au moins 50% des  $R^6$  du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :



6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

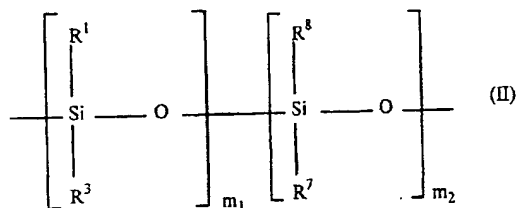
15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle Y représente un groupe choisi parmi :

- a) les groupes alkylène linéaires en  $C_1$  à  $C_{20}$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_{10}$ ,
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en  $C_{30}$  à  $C_{56}$ ,
- c) les groupes cycloalkylène en  $C_5$ - $C_6$ ,
- d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ ,
- e) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant de 1 à 5 groupes amides,
- f) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en  $C_3$  à  $C_8$ , hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_3$  et alkylamines en  $C_1$  à  $C_6$ , et
- g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :



dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{T}$  et  $m$  sont tels que  
 5 définis ci-dessus.

16. Composition selon l'une quelconque des  
 revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère  
 utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un  
 10 motif répondant à la formule (II) :



dans laquelle

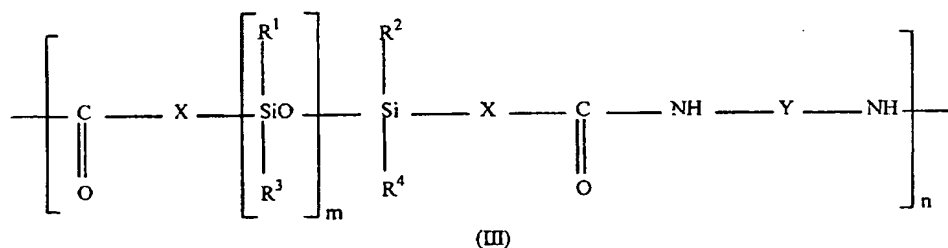
15 -  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, sont tels que  
 définis ci-dessus pour la formule (I) dans la  
 revendication 14,

-  $\text{R}^7$  représente un groupe tel que défini ci-dessus  
 pour  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^3$ , ou représente le groupe de formule  
 20  $-\text{X}-\text{G}-\text{R}^9$  dans laquelle  $\text{X}$  et  $\text{G}$  sont tels que définis ci-  
 dessus pour la formule (I) dans la revendication 14, et  
 $\text{R}^9$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe

hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub> comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

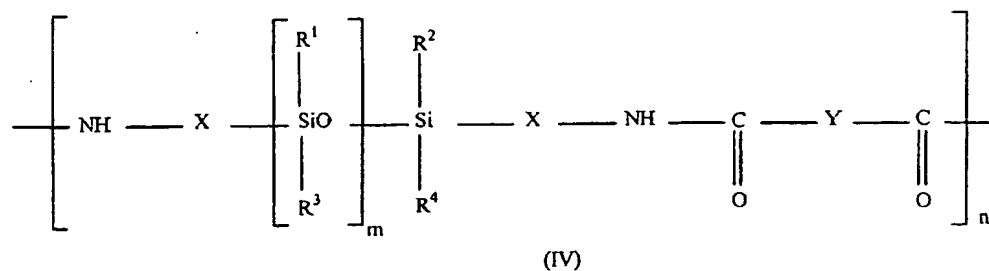
- R<sup>8</sup> représente le groupe de formule -X-G-R<sup>9</sup> dans laquelle X, G et R<sup>9</sup> sont tels que définis ci-dessus,
- 10     - m<sub>1</sub> est un nombre entier allant de 1 à 998, et
- m<sub>2</sub> est un nombre entier allant de 2 à 500.

17. Composition selon la revendication 14, dans laquelle le polymère comprend au moins un motif de  
15     formule (III) ou (IV) :



ou

20





dans lesquelles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X, Y, m et n sont tels que définis dans la revendication 14.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 et 17, dans laquelle X et/ou Y représentent un groupe alkylène contenant dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

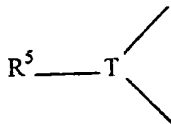
- 1°) 1 à 5 groupes amides, urée ou carbamate,
- 2°) un groupe cycloalkyle en  $C_5$  ou  $C_6$ , et
- 10 3°) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en  $C_1$  à  $C_3$ ,

les groupes alkyles X ou Y pouvant aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le

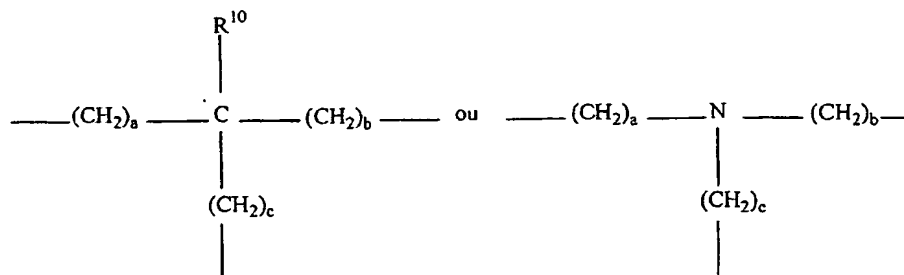
15 groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ ,
- un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_{40}$ ,
- un groupe phényle éventuellement substitué par
- 20 un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ ,
- un groupe hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_3$ , et
- un groupe aminoalkyle en  $C_1$  à  $C_6$ .

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans laquelle Y représente :



où  $R^5$  représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :



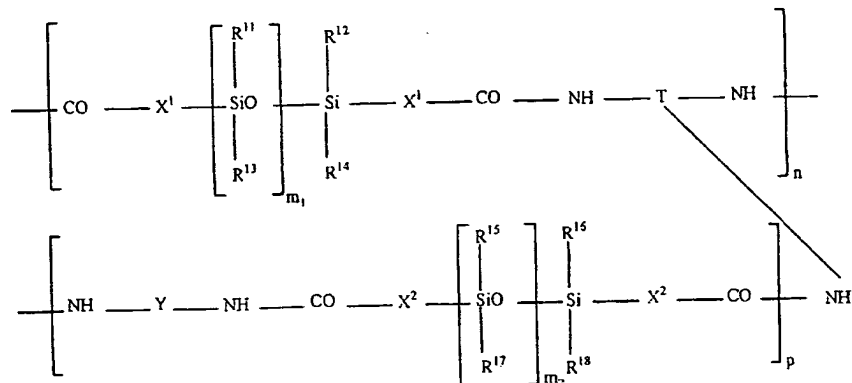
dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des  
 nombres entiers allant de 1 à 10, et R<sup>10</sup> est un atome  
 5 d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R<sup>1</sup>,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, dans la revendication 14.

20. Composition selon l'une quelconque des  
 revendications 14 à 17, dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>  
 10 représentent, indépendamment, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à  
 C<sub>40</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH<sub>3</sub>,  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou isopropyle, une chaîne  
 polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement  
 substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

15

21. Composition selon l'une quelconque des  
 revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère  
 utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un  
 motif de formule :

20

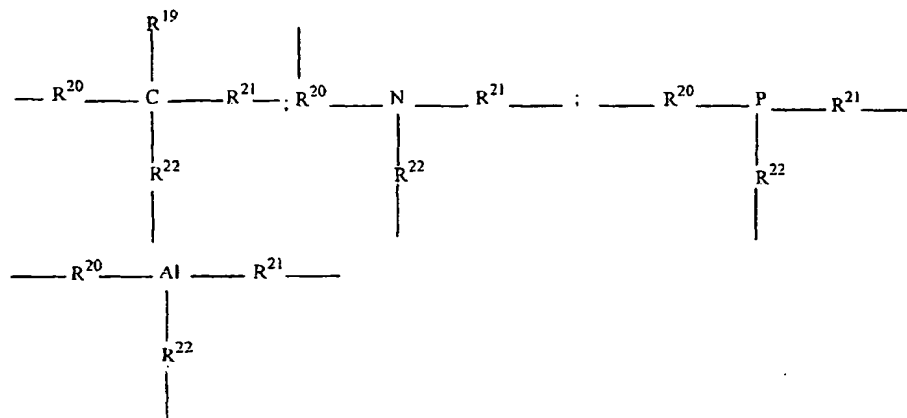


(VII)

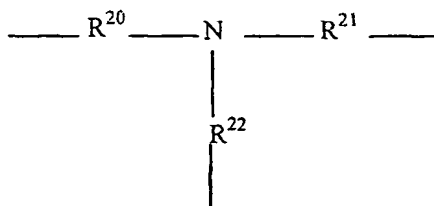
dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou  
 différents, ont la signification donnée pour X dans la  
 5 revendication 14, n, Y et T sont tels que définis dans  
 la revendication 14,  $R^{11}$  à  $R^{18}$  sont des groupes choisis  
 dans le même groupe que les  $R^1$  à  $R^4$  de la revendication  
 14,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme  
 allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant  
 10 de 2 à 500.

22. Composition selon la revendication 21, dans  
 laquelle :

- p est dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1
- 15 à 7,
- $R^{11}$  à  $R^{18}$  sont des groupes méthyle,
- T répond à l'une des formules suivantes :



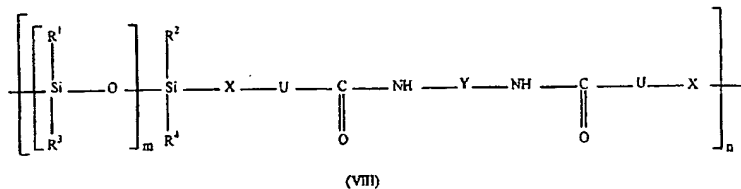
dans lesquelles  $\text{R}^{19}$  est un atome d'hydrogène ou un  
 groupe choisi parmi les groupes définis pour  $\text{R}^1$  à  $\text{R}^4$ , et  
 $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$  et  $\text{R}^{22}$  sont indépendamment des groupes alkylène,  
 5 linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la  
 formule :



- 10 en particulier avec  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$  et  $\text{R}^{22}$  représentant  
 - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  
 -  $m_1$  et  $m_2$  sont dans la gamme de 15 à 500, et mieux  
 encore de 15 à 45,  
 -  $\text{X}^1$  et  $\text{X}^2$  représentent  $-(\text{CH}_2)_{10}\text{-}$ , et  
 15 - Y représente  $-\text{CH}_2\text{-}$ .

23. Composition selon l'une quelconque des  
 revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère

utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif répondant à la formule suivante :



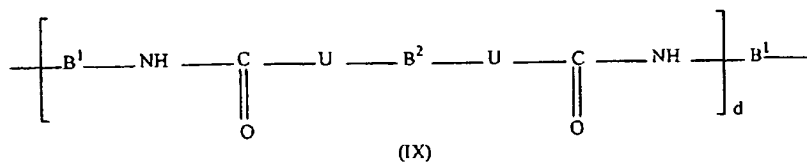
5

dans laquelle les  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (I) dans la revendication 14, et U représente -O- ou -NH-, ou

10 Y représente un groupe cycloaliphatique ou aromatique en  $C_5$  à  $C_{12}$  pouvant être substitué par un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{15}$  ou un groupe aryle en  $C_5$  à  $C_{10}$ , par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical dérivé de  
15 l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le 4,4'-biphénylène méthane, ou Y représente un radical alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en  $C_4$  à  $C_{12}$ , ou

20 Y représente une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine, répondant à la formule :

25



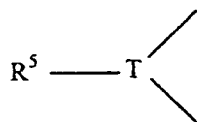
dans laquelle B<sup>1</sup> est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et B<sup>2</sup> est  
 5 choisi parmi :

- les groupes alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaires ou ramifiés, qui peuvent porter éventuellement un groupe ionisable tel qu'un groupe acide carboxylique ou sulfonique, ou un groupe amine tertiaire neutralisable  
 10 ou quaternisable,

- les groupes cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane  
 15 diméthanol,

- les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et

- les groupes de formule :

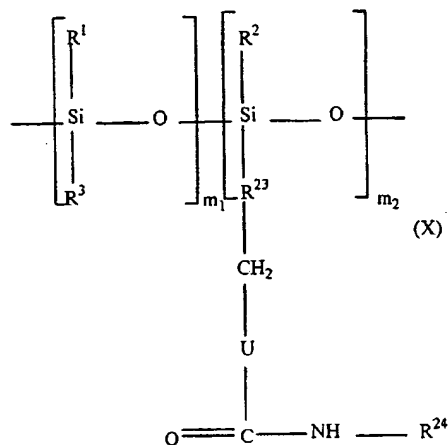


20 dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et R<sup>5</sup> est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifiée.

25

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un motif de formule :

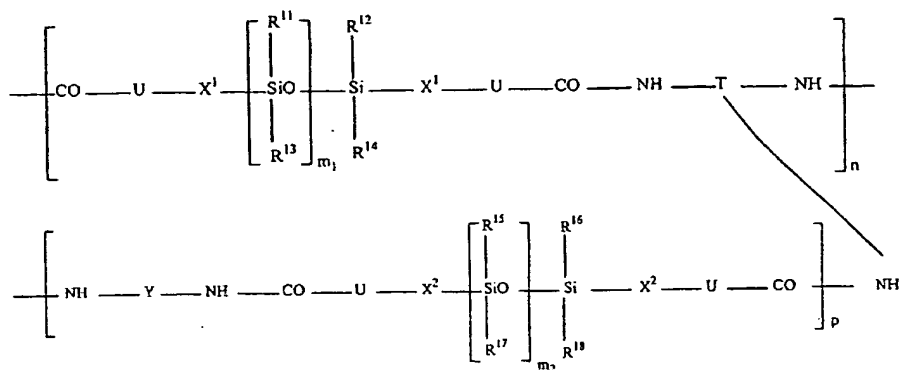
5



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $m_1$  et  $m_2$  ont les significations données pour la formule (I) dans la revendication 14,

- 10           - U représente O ou NH,  
              - R<sup>23</sup> représente un groupe alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>,  
comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes  
choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et  
              - R<sup>24</sup> est choisi parmi les groupes alkyle en C<sub>1</sub> à  
15 C<sub>50</sub>, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou  
insaturés, et les groupes phényle éventuellement  
substitués par un à trois groupes alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>.

25. Composition selon l'une quelconque des  
20 revendications 1 à 13, dans laquelle le polymère  
utilisé dans le système gélifiant comprend au moins un  
motif de formule :



(XIII)

dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou  
 5 différents, ont la signification donnée pour X dans la  
 revendication 14, n, Y et T sont tels que définis dans  
 la revendication 14,  $R^{11}$  à  $R^{18}$  sont des groupes choisis  
 dans le même groupe que les  $R^1$  à  $R^4$  de la revendication  
 14,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme  
 10 allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant  
 de 2 à 500.

26. Composition selon l'une quelconque des  
 revendications 14 à 25, dans laquelle le polymère  
 15 utilisé dans le système gélifiant comprend de plus un  
 motif hydrocarboné comportant deux groupes capables  
 d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les  
 groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
 thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino,  
 20 biguanidino et leurs combinaisons.



27. Composition selon la revendication 26, dans laquelle le copolymère est un copolymère bloc, un copolymère séquencé ou un copolymère greffé.

5        28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère représente de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 60% et mieux de 5 à 40 % du poids total de la composition.

10

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide contient de plus une huile non siliconée.

15

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide représente de 5 à 99% du poids total de la composition et mieux de 20 à 75% du poids total de la composition.

20

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle ledit organogélateur est choisi parmi les composés organiques non-polymères dont les molécules sont capables d'établir, entre elles, au moins une interaction physique conduisant à une auto-agrégation desdites molécules avec formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

30

32. Composition selon la revendication 31, dans laquelle la ou les interactions physiques sont choisies parmi des interactions hydrogène auto-complémentaires, des interactions entre noyaux insaturés, des interactions dipolaires et des liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans laquelle l'organogélateur est choisi parmi les composés dont les molécules comprennent au moins une entité choisie parmi au moins un groupe capable d'établir une liaison hydrogène, au moins un noyau aromatique, au moins une liaison comprenant une insaturation éthylénique et au moins un carbone asymétrique.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, dans laquelle l'organogélateur est un composé dont les molécules comprennent au moins deux groupes capables d'établir une liaison hydrogène.

35. Composition selon la revendication 34, dans laquelle le groupe capable d'établir une liaison hydrogène est choisi parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, benzyle, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino et biguanidino.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi :

- les acides carboxyliques gras hydroxylés comprenant une chaîne choisie parmi les chaînes carbonées aliphatiques, linéaires et ramifiées, et les sels de ceux-ci choisis parmi les sels de métaux alcalins et les sels de métaux alcalino-terreux, et les esters de ceux-ci ;
- les amides d'acides carboxyliques ;
- les amides et esters d'acides aminés ;
- les amides de N-acylaminoacides ;
- les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro ;
- les amines et amides de stéroïdes et leurs sels ;
- les composés comprenant plusieurs noyaux aromatiques choisis parmi les dérivés anthryliques comprenant au moins deux chaînes alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, par exemple le 2,3-bis(n-décyloxy) anthracène et le 2,3-bis(n-décyloxy) anthraquinone, ou comprenant un groupe stéroïde, par exemple le cholestéryl 4-(2-anthryloxy)butanoate et le cholestéryl anthraquinone-2-carboxylate, et des dérivés de ceux-ci ;
- les azobenzène stéroïdes ;
- les composés organométalliques choisis parmi le cuivre  $\beta$ -dicétonate mononucléaire (le complexe de cuivre octasubstitué de bis(3,4-nonyloxybenzoyl) méthane), les tétracarboxylates de cuivre binucléaires

et les complexes de Zn (II) de (para-carboxyphényl) porphyrine trisubstituée ;

- les tensioactifs sous forme de sels comprenant au moins deux chaînes choisies parmi les chaînes alkyle linéaires et ramifiées ;

- les benzylidène sorbitols et alditols et leurs dérivés ;

- les cyclodipeptides qui sont des condensats cycliques de deux aminoacides ;

- les composés cycliques et composés alkylène comprenant deux groupes urée ou uréthane ;

- les dérivés alkylaryliques de cyclohexanol ;

- les calixarènes ;

- les associations de 2,4,6-tri-aminopyrimidines substituées par une chaîne alkyle et d'acide dialkyle barbiturique ;

- les dérivés de gluconamide ;

- les bis-oxalylamides d'acides ;

- les dérivés amides et urées d'ester de lysine ;

- les dérivés diamides d'acides benzène dicarboxyliques ;

- les monoalkyloxamides ;

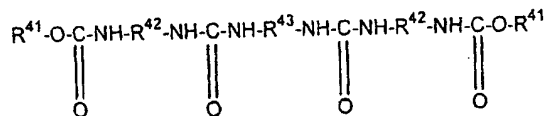
- les bolaamphiphiles à tête 1-glucosamide ;

- les dérivés amides de bolaamphiphiles ;

- les alkyl-2-ammonium-2-isobutylacétate p-toluène sulfonates ;

- les esters gras de cellobiose ; et

- les dérivés ayant deux groupes urée et deux groupes carbamate de formule (XXIV) :



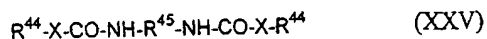
(XXIV)

5

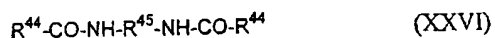
dans laquelle  $\text{R}^{41}$  est un groupe alkyle de 4 à 42 atomes de carbone contenant éventuellement des atomes d'oxygène, et  $\text{R}^{42}$  et  $\text{R}^{43}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent des groupes alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_{20}$ , cycloalkylène en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$  ou cycloarylène en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_{10}$  ;

10

- des diamides de formule (XXV) ou (XXVI) :



ou



15

dans lesquelles les  $\text{R}^{44}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{60}$ , le ou les  $\text{R}^{44}$  comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si,  $\text{R}^{45}$  est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{50}$  et les groupes arylène

20

en C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub> éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et X représente -O- ou -NH-.

37. Composition selon la revendication 36, dans  
5 laquelle dans lesdits acides carboxylique gras hydroxylés, ladite chaîne comprend une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone.

38. Composition selon la revendication 36, dans  
10 laquelle lesdits amides d'acide carboxylique sont choisis parmi les amides d'acide tricarboxylique.

39. Composition selon la revendication 38, dans  
15 lesquelles lesdits amides d'acide tricarboxylique sont choisis parmi les cyclohexane tricarboxamides.

40. Composition selon la revendication 36, dans  
laquelle lesdits amides de N-acylamino acides sont  
choisis parmi les diamides résultant de l'action d'un  
20 N-acylamino acide avec une amine comprenant de 1 à 22 atomes de carbone.

41. Composition selon la revendication 36, dans  
laquelle lesdites chaînes hydrocarbonées desdits  
25 diamides ayant des chaînes hydrocarbonées comprenant de 1 à 22 atomes de carbone contiennent de 6 à 18 atomes de carbone.

42. Composition selon l'une quelconque des  
30 revendications 1 à 36, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les amides de

N-acylamino acides, les cyclohexane tricarboxamides et les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées, contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au moins un substituant  
5 choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les composés  
10 de formule (XIV) :



dans laquelle  $R^{46}$  et  $R^{47}$  qui peuvent être  
15 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, ramifiées et cycliques, contenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées avec au  
20 moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$ ), amide ( $-CONHR^{48}$  avec  $R^{48}$ ), uréthane ( $-OCONHR^{48}$ ), et urée ( $-NHCONHR^{48}$ ) avec  $R^{48}$  étant un groupe alkyle de 2 à 12 atomes de carbone) ; et/ou contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis  
25 parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec 1 à 4 atomes d'halogène et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle, à condition que  $R^{46}$  et  $R^{47}$  ne soient pas tous deux un atome d'hydrogène, et

A est choisi parmi les chaînes  
30 hydrocarbonées, saturées et insaturées, linéaires, cycliques et ramifiées, contenant de 1 à 18 atomes de

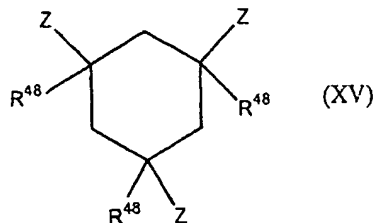
carbone, éventuellement substituées par au moins un groupe choisi parmi les groupes aryle ( $-C_6H_5$ ), ester ( $-COOR^{48}$ ), amide ( $-CONHR^{48}$ ), uréthane ( $-OCONHR^{48}$ ) et urée ( $-NHCONHR^{48}$ ) où  $R^{48}$  est tel que défini ci-dessus ; et/ou  
5 contenant éventuellement de 1 à 3 hétéro atomes choisis parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées par 1 à 4 atomes d'halogène et/ou 1 à 3 radicaux hydroxyle.

44. Composition selon l'une quelconque des  
10 revendications 1 à 30, dans laquelle ledit organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les :

- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane,
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,3-diaminocyclohexane,
- 15 - N,N'-bis(dodécanoyl)-1,4-diaminocyclohexane,
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-éthylènediamine,
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1-méthyl-1,2-éthylènediamine,
- N,N'-bis(dodécanoyl)-1,3-diaminopropane,
- 20 - N,N'-bis(dodécanoyl)-1,12-diaminododécane,
- N,N'-bis(dodécanoyl)-3,4-diaminotoluène.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle ledit  
25 organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi les composés de formule (XV) :





dans laquelle les  $R^{48}$  qui sont identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et  
 5 des chaînes hydrocarbonées, saturées, linéaires et ramifiées, lesdites chaînes hydrocarbonées contenant de 1 à 6 atomes de carbone ;

- les Z qui sont identiques ou différents, représentent chacun un groupe choisi parmi les groupes  
 10 suivants :  $-\text{CO}-\text{S}-\text{R}^{49}$  ;  $-\text{CO}-\text{NHR}^{49}$  ;  $-\text{NH}-\text{COR}^{49}$  et  $-\text{S}-\text{COR}^{49}$  ; dans lesquels les  $R^{49}$  qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un atome d'hydrogène,
- les groupes aryle,
- les groupes aralkyle, et
- 15 - les chaînes hydrocarbonées saturées choisies parmi les chaînes hydrocarbonées linéaires, ramifiées et cycliques, comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, éventuellement substituées par au moins un
- 20 groupe choisi parmi les groupes aryle, ester, amide et uréthane ; et/ou comprenant éventuellement au moins un hétéro atome choisi parmi O, S et N ; et/ou éventuellement substituées avec au moins un atome de fluor et/ou un radical hydroxyle.

25

46. Composition selon la revendication 45, dans laquelle dans ladite formule (XV), chaque  $R^{48}$  est un atome d'hydrogène.

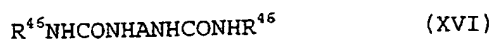
5        47. Composition selon la revendication 45 ou 46, dans laquelle dans ladite formule (XV), chaque Z est choisi parmi les groupes  $CONHR^{49}$  et  $NH-COR^{49}$ .

10        48. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 47, dans laquelle dans ladite formule (XV),  $R^{49}$  est choisi parmi les groupes aryle ; les groupes aralkyle dans lesquels la partie alkyle est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comprenant 12 à 16 atomes de carbone ; et les chaînes alkyle linéaires  
15 et ramifiées en  $C_{11}-C_{18}$ .

49. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 48, dans laquelle l'organogélateur est choisi parmi les :

- 20        - cis-1,3,5-tris(dodécylaminocarbonyl)cyclohexane,  
         - cis-1,3,5-tris(octadécylaminocarbonyl)cyclohexane,  
         - cis-1,3,5-tris[N-(3,7-diméthyl-octyl)-aminocarbonyl]  
         cyclohexane,  
         - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (dodécylamino  
25 carbonyl) cyclohexane, et  
         - trans-1,3,5-triméthyl-1,3,5-tris (octadécylamino  
         carbonyl) cyclohexane.

30        50. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé de formule (XVI) :

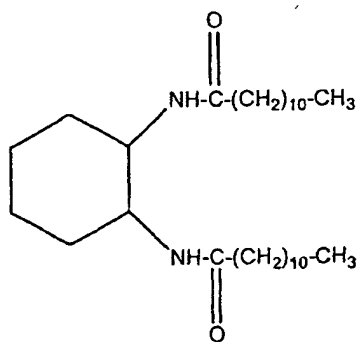


dans laquelle A et  $R^{46}$  sont tels que définis  
5 dans la revendication 43.

51. Composition selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 36, dans laquelle l'organogélateur  
comprend au moins un composé capable de gélifier une  
10 huile silicone, choisi parmi :

- a) l'acide 12-hydroxystéarique, ses sels et  
ses dérivés esters ou amides,
- b) les amides d'acides tricarboxyliques,
- c) les esters et amides de N-  
15 acylaminoacides,
- d) les diurées de N-acylaminoacides,
- e) les amides uréthanes de dipeptides,
- f) le dibenzylidène sorbitol et ses  
dérivés,
- 20 g) les dérivés de stérols,
- h) les cyclodipeptides choisis parmi les  
cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo  
(glycyl-L-leucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo  
(L-valyl-L-leucyl), cyclo (L-leucyl-L-leucyl), cyclo  
25 (L-phénylalanyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-  
phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L- $\gamma$ -3,7  
diméthyl-octylglutamyl), cyclo (L-valyl-L- $\gamma$ -2-  
éthylhexylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -  
éthylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -dodécylglutamyl),  
30 cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -3,7 diméthyl-octylglutamyl), cyclo  
(L-leucyl-L- $\gamma$ -benzylglutamyl), cyclo (L- $\beta$ -

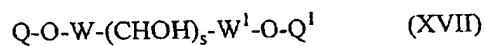
butylasparaginyll-L-phénylalanyl), cyclo (L-γ-  
 dodécylasparaginyll-L-phénylalanyl), cyclo (L-β-3,7-  
 diméthyl-octylasparaginyll-L-phénylalanyl), cyclo (L-β-2-  
 éthylhexylasparaginyll-L-phénylalanyl), cyclo (L-β-  
 3,5,5-triméthylhexylasparaginyll-L-phénylalanyl) et  
 cyclo (L-β-2-éthylbutylasparaginyll-L-phénylalanyl),  
 i) le trans- (1R,2R) -bis  
 (undécylcarbonylamino) cyclohexane de formule :



10

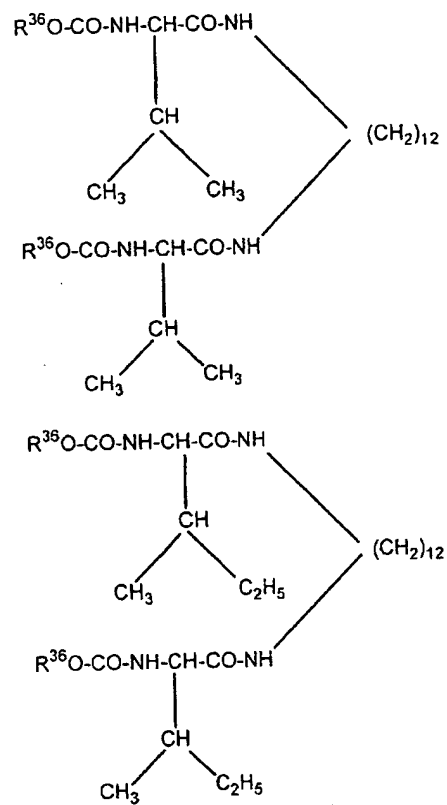
j) les éthers fluorés,

k) les organogélateurs de formule (XVII) :

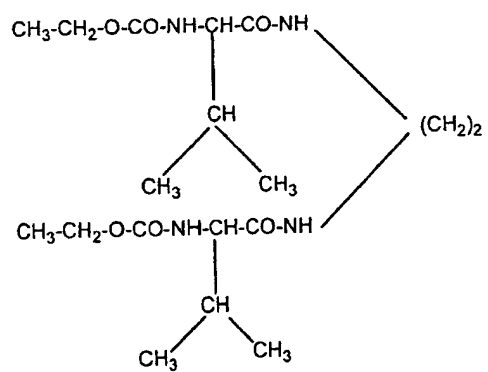


dans laquelle W et W<sup>1</sup> qui peuvent être  
 identiques ou différents, sont choisis parmi -CH<sub>2</sub>-, et  
 -CO-, et dans laquelle Q et Q<sup>1</sup> qui peuvent être  
 identiques ou différents, sont une chaîne hydrocarbonée  
 choisie parmi les chaînes hydrocarbonées, saturées ou  
 insaturées, linéaires ou ramifiées, contenant au moins  
 6 atomes de carbone, et dans laquelle s est un entier  
 de 2 à 4 ;

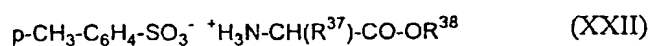
1) les bolaamphiphiles amides dérivés  
 d'acides aminés de formules :



où  $R^{36} = -CH_2-C_6H_5$  ou  $-CH_2-CH_3$ , et



m) les sels alkyl-2-ammonium-2-isobutyl  
acétate p-toluène sulfonates de formule (XXII) :



5

dans laquelle  $\text{R}^{37}$  représente :

$-\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_3)_2$  (leucine),  $-\text{CH-(CH}_3)_2$  (L-valine),

$-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$  (L-isoleucine),  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (L-phénylalanine),



$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$  (ester d'acide L glutamique)



$\text{R}^{38}$  représente :

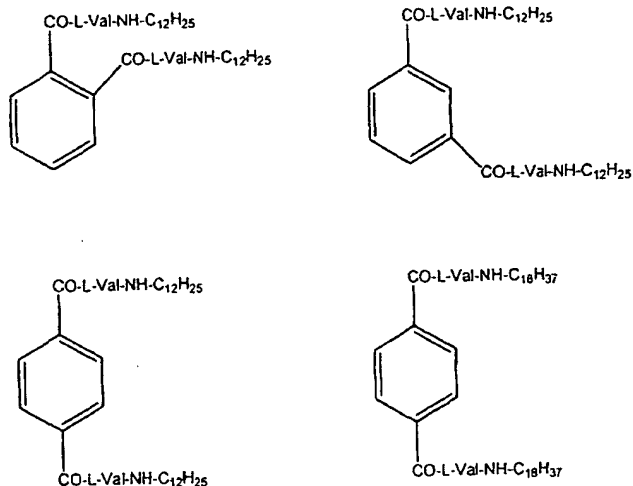
10

$-\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$  avec  $n = 4$  à  $12$ , ou

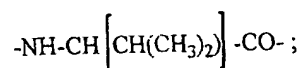
$-(\text{CH}_2)_2\text{-CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-(CH}_3\text{)}_2$



n) les dérivés diamides d'acide benzène  
dicarboxylique et de valine de formules :

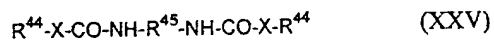


dans lesquelles -L-Val- représente :

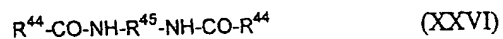


5

o) les diamides de formules (XXV)  
et (XXVI) :



ou



10

dans lesquelles les  $\text{R}^{44}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{60}$ , le ou les  $\text{R}^{44}$  comprenant éventuellement un groupe hydroxyle ou au moins un  
15 hétéro atome tel que N, O, S ou Si,  $\text{R}^{45}$  est un groupe

hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en  $C_1$  à  $C_{50}$  et les groupes arylène en  $C_5$  à  $C_8$  éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , et X représente -O- ou -NH-.

5

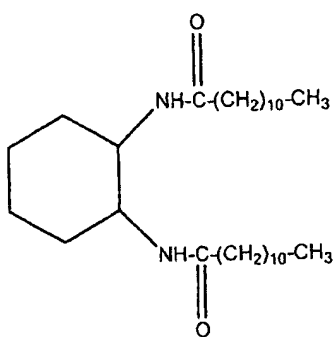
52. Composition selon la revendication 51, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé capable de gélifier une huile silicone et possédant au moins un groupe capable d'établir des interactions  
10 hydrogène avec le polymère du système gélifiant, choisi parmi :

- a) les dérivés amides d'acide 12-hydroxystéarique,
- b) les amides d'acides tricarboxyliques,
- c) les esters amides de N-acylamino acides,
- 15 d) les diurées de N-acylamino acides,
- e) les amides uréthanes de dipeptides,
- f) les cyclodipeptides choisis parmi cyclo(glycyl-L-alanyl), cyclo (glycyl-L-valyl), cyclo (glycyl-L-leucyl), cyclo (glycyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L-leucyl),  
20 cyclo (L-leucyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-leucyl), cyclo (L-phénylalanyl-L-phénylalanyl), cyclo (L-valyl-L- $\gamma$ -3,7 diméthyl-octylglutamyl), cyclo (L-valyl-L- $\gamma$ -2-éthylhexylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -éthylglutamyl),  
25 cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -dodécylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -3,7 diméthyl-octylglutamyl), cyclo (L-leucyl-L- $\gamma$ -benzylglutamyl), cyclo (L- $\beta$ -butylasparaginy-l-L-phénylalanyl), cyclo (L- $\gamma$ -dodécylasparaginy-l-L-phénylalanyl), cyclo (L- $\beta$ -3,7-  
30 diméthyl-octylasparaginy-l-L-phénylalanyl), cyclo (L- $\beta$ -2-

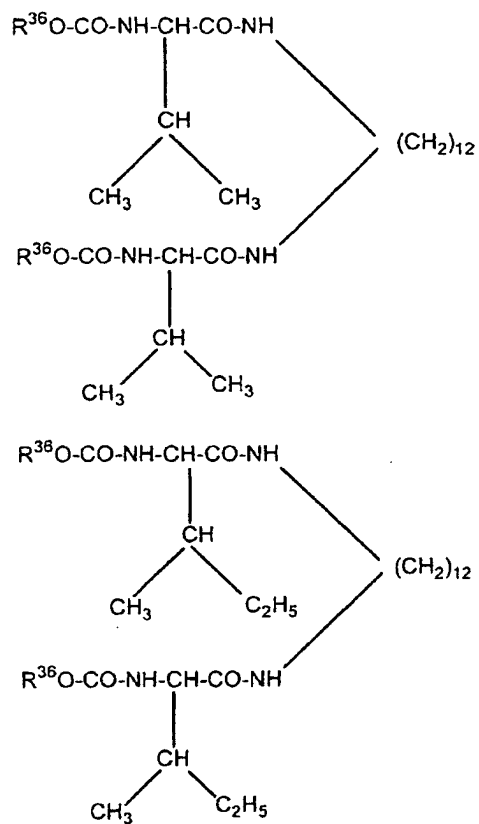


éthylhexylasparaginyll-L-phénylalanyl), cyclo (L-β-  
3,5,5-triméthylhexylasparaginyll-L-phénylalanyl) et  
cyclo (L-β-2-éthylbutylasparaginyll-L-phénylalanyl),

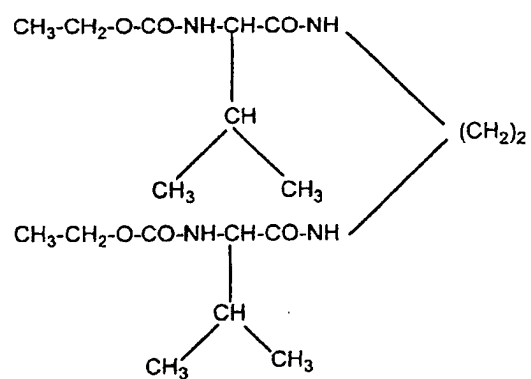
g) le trans- (1R,2R) -bis (undécylcarbonylamino)  
5 cyclohexane de formule :



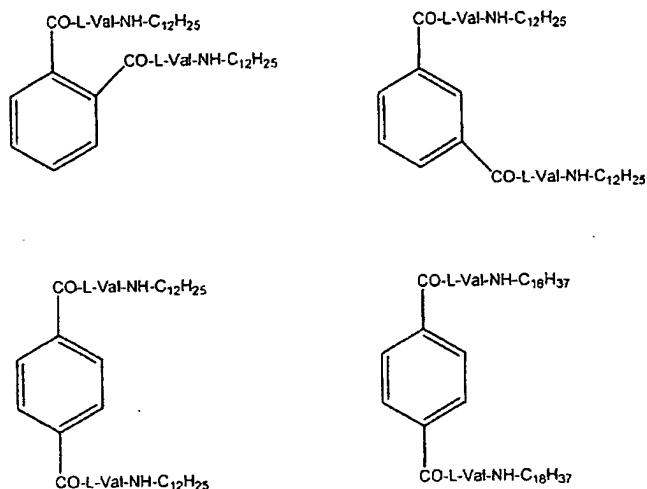
h) les bolaamphiphiles amides dérivés  
10 d'aminoacides de formules :



où R<sup>36</sup> = -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, et

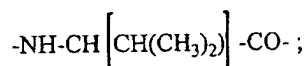


i) les dérivés diamides d'acide benzène dicarboxylique et de valine de formules :



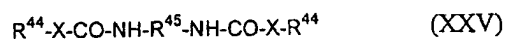
5

dans lesquelles -L-Val- représente :

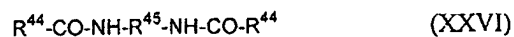


j) les diamides de formules (XXV) et (XXVI) :

10



ou

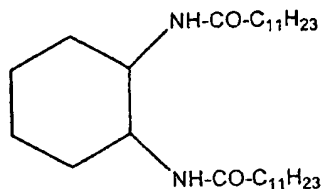


15 dans lesquelles les R<sup>44</sup> qui peuvent être identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée en C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>, le ou les R<sup>44</sup> comprenant éventuellement un groupe hydroxyle

ou au moins un hétéro atome tel que N, O, S ou Si,  $R^{45}$  est un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes linéaires, ramifiés et cycliques en  $C_1$  à  $C_{50}$  et les groupes arylène en  $C_6$  à  $C_8$  éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , et X représente -O- ou -NH-.

53. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans laquelle l'organogélateur comprend au moins un composé choisi parmi :

- 10 - le mélange cis-trans de N,N'-bis(dodécanoyl)-1,2-diamino cyclohexane de formule :



- 15 - le dibutylamide de l'acide N-laurylglutamique.

54. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 53, dans laquelle ledit organogélateur est présent en une quantité allant de 0,1% à 80% en poids par rapport au poids total de la composition.

55. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 54, dans laquelle ledit organogélateur est présent en une quantité allant de 0,5% à 60%, de préférence de 1 à 40% et mieux encore de

1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 56. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport massique polymère siliconé/organogélateur non polymérique est situé dans la gamme allant de 20 à 0,15, de préférence de 15 à 1,5.

10 57. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

15 58. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'actif est choisi parmi les huiles essentielles, les vitamines, les hydratants, les filtres, les agents cicatrisants et les céramides.

20 59. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un additif choisi parmi les colorants solubles dans les polyols ou dans la phase grasse, les antioxydants, les huiles essentielles, les  
25 conservateurs, les parfums, les polymères liposolubles notamment hydrocarbonés tels que les polyalkylènes ou le poly Laurate de vinyle, les gélifiants de phase grasse liquide, les cires, les gommes, les résines, les tensioactifs comme le phosphate de tri-oléyle, les  
30 actifs cosmétiques ou dermatologiques additionnels choisis par exemple dans le groupe constitué par l'eau,

les émoullients, les hydratants, les vitamines, la lanoline liquide, les acides gras essentiels, les filtres solaires lipophiles ou solubles dans les polyols, des vésicules lipidiques et leurs mélanges.

5

60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un composé amphiphile liquide à la température ambiante, de valeur de balance

10 hydrophile/lipophile inférieure à 12.

61. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une matière colorante.

15

62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre transparent.

20

63. Composition solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase

25 grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

30

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes

les émollients, les hydratants, les vitamines, la lanoline liquide, les acides gras essentiels, les filtres solaires lipophiles ou solubles dans les polyols, des vésicules lipidiques et leurs mélanges.

5

60. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un composé amphiphile liquide à la température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile inférieure à 12.

10

61. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre.

15

62. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 61, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

20

63. Composition structurée de rouge à lèvres, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller les lèvres et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

25

30

dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

10 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant un organogélateur non polymérique,

15 ladite composition se présentant sous forme d'un solide, et le pigment, la phase grasse liquide, l'organogélateur et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

20

64. Composition selon la revendication 63, caractérisée en ce qu'elle est autoportée.

65. Composition structurée de rouge à lèvres, 25 contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller les lèvres et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids 30 allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :



- au moins un groupe polyorganosiloxane,  
constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes  
dans la chaîne du motif ou sous forme de  
5 greffon, et  
- au moins deux groupes capables d'établir des  
interactions hydrogène choisis parmi les groupes  
ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido,  
10 guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à  
condition qu'au moins un groupe soit différent  
d'un groupe ester,  
le polymère étant solide à la température ambiante et  
soluble dans la phase grasse liquide à une température  
15 de 25 à 250°C,  
la phase grasse liquide étant constituée partiellement  
ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un  
organogélateur,  
ladite composition se présentant sous forme d'un solide  
20 et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère  
formant un milieu physiologiquement acceptable.

64. Stick de maquillage de la peau, des lèvres  
et/ou des phanères, et en particulier des lèvres,  
25 contenant au moins un pigment en quantité suffisante  
pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères,  
et une phase grasse continue liquide comprenant au  
moins une huile siliconée, structurée par au moins un  
polymère (homopolymère ou copolymère) de masse  
30 moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000,  
comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 15 la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'un organogélateur,
- ladite composition se présentant sous forme d'un solide et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère
- 20 formant un milieu physiologiquement acceptable.

66. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 64, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de

25 fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

30 67. Stick de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres,

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

- 15 la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

20

- 65. Procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition de maquillage conforme à l'une des
- 25 revendications précédentes.

- 66. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000,
- 30 comportant au moins un motif comprenant :

contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) et d'organogélateur, le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

68. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
  - 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
  - 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 15 pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s)
  - 20 siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de
  - 25 préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

67. Utilisation d'une phase grasse liquide continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante

30 d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de

kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

69. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) siliconée(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide

masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

68. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

autoporté de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

70. Utilisation d'une phase grasse liquide
- 5 continue comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :
- 10 - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 15 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent
- 20 d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- la phase grasse liquide étant constituée partiellement
- 25 ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement
- 30 acceptable, rigide autoportée, brillante et/ou non migrante, à condition que la composition comprenne au



- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 5 - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à
- 10 condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 15 pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile siliconée et au moins un organogélateur, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide
- 20 autoporté.

69. Utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile siliconée, structurée essentiellement par une quantité suffisante

25 d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 30

moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

71. Utilisation d'une quantité suffisante d'au  
5 moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse  
moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000,  
comportant au moins un motif comprenant :

- 10 - au moins un groupe polyorganosiloxane,  
constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes  
dans la chaîne du motif ou sous forme de  
greffon, et
- 15 - au moins deux groupes capables d'établir des  
interactions hydrogène choisis parmi les groupes  
ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido,  
guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, à  
condition qu'au moins un groupe soit différent  
d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et  
20 soluble dans la phase grasse liquide à une température  
de 25 à 250°C,  
dans une composition cosmétique ou pour la fabrication  
d'une composition physiologiquement acceptable,  
contenant une phase grasse continue liquide comprenant  
25 au moins une huile siliconée et au moins un  
organogélateur, pour structurer ladite composition sous  
forme d'un solide autoporté.

72. Utilisation d'une phase grasse liquide  
30 continue, comprenant au moins une huile siliconée,  
structurée essentiellement par une quantité suffisante

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, pour la fabrication d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, comme agent pour limiter la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

70. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 66 à 69, dans laquelle la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

71. Procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile siliconée, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité

d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- 5       - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- 10       - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons, à condition qu'au moins un groupe soit différent d'un groupe ester,
- 15 le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- 20 la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et supérieur à la température de ramollissement du polymère gélifiant et contenant un organogélateur, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, comme agent pour limiter
- 25 la migration de ladite composition, à condition que la composition comprenne au moins 10% en masse d'une huile non volatile et/ou d'un produit pâteux ou visqueux.

73. Utilisation selon l'une quelconque des  
30 revendications 69 à 72, dans laquelle la composition a

reçue le 24/12/03

159

suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- 5        - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
  - 10       - au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à condition qu'au moins un groupe soit différent
  - 15       d'un groupe ester,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,
- la phase grasse liquide étant constituée partiellement
- 20       ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant au moins un organogélateur.

une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

74. Procédé cosmétique pour limiter la migration  
5 d'une composition cosmétique contenant une phase grasse  
liquide comprenant au moins une huile siliconée,  
consistant à structurer ladite phase grasse par une  
quantité suffisante d'au moins un polymère  
(homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire  
10 moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au  
moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane,  
constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes  
dans la chaîne du motif ou sous forme de  
15 greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des  
interactions hydrogène choisis parmi les groupes  
ester, amide, sulfonamide, carbamate,  
thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido,  
20 guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons à  
condition qu'au moins un groupe soit différent  
d'un groupe ester,

le polymère étant solide à la température ambiante et  
soluble dans la phase grasse liquide à une température  
25 de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement  
ou totalement d'huile(s) siliconées et contenant au  
moins un organogélateur.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

reçue le 01/07/02

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerf  
N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 113 IV / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		SP 21203/MDT	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207206	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION COSMETIQUE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES ET DES ORGANOGELATEURS, SOUS FORME RIGIDE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FERRARI	
Prénoms		Véronique	
Adresse	Rue	12 rue St Georges	
	Code postal et ville	94700 MAISONS ALFORT	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MONDET	
Prénoms		Jean	
Adresse	Rue	90 rue Roger Lemaire	
	Code postal et ville	93600 AULNAY-S-BOIS	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 12 JUIN 2002 D. DU BOISBAUDRY CPI(950304)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**